

623.459  
Л 55

35 х

Л И Б Е Р М А Н

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



175

Земля Лейбманова



БИБЛИОТЕКА  
Л И Б Е Р М А Н  
Взр. Заш. и т. д.  
Отд.  
№ 26 не





БИБЛИОТЕКА  
ЛАБОРАТОРИИ  
Взр. Вещ. и Порохов.  
АНИИ  
Отдел *IV*  
№ 264/3)



623.459

А-55

Г. Б. ЛИБЕРМАН

Преподаватель Военно-Технической Академии Р. К. К. А. имени Дзержинского  
и Ленинградского Химико-Технологического Института

264.



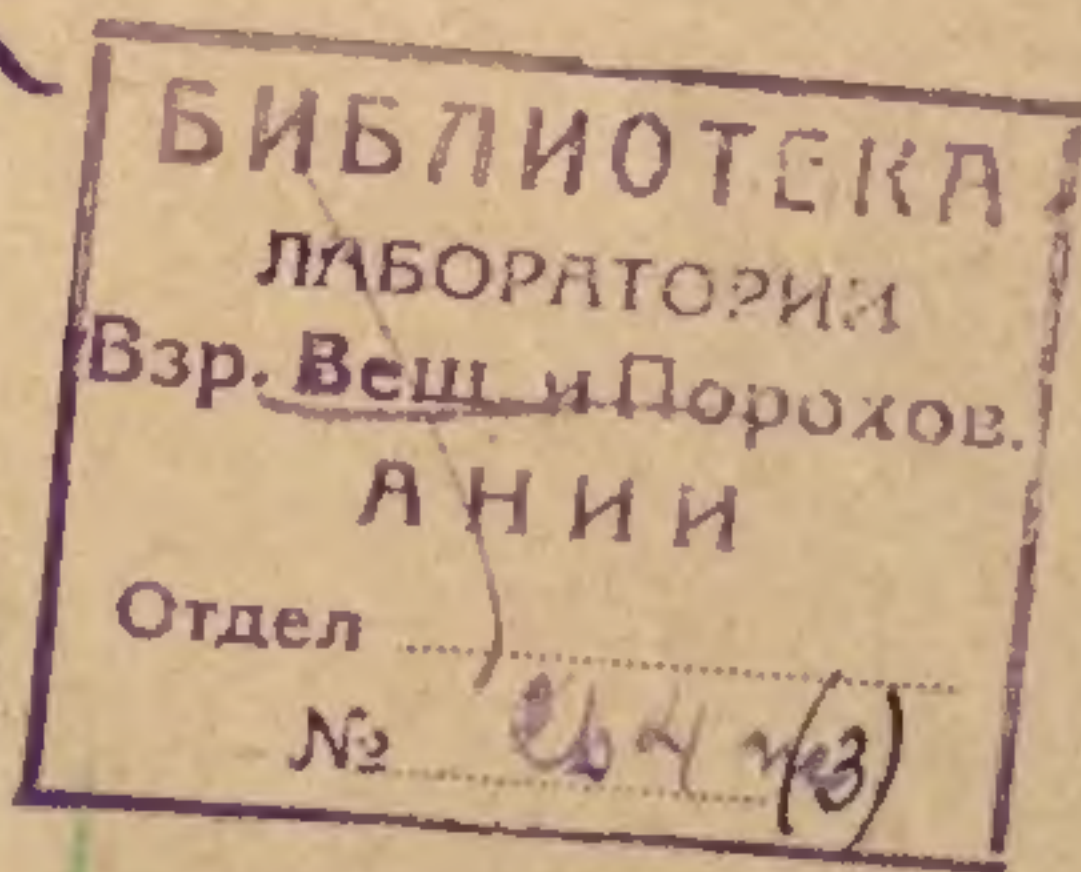
# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

ВТОРОЕ ИСПРАВЛЕННОЕ, ЗНАЧИТЕЛЬНО ДОПОЛ-  
НЕННОЕ И ВНОВЬ ПЕРЕРАБОТАННОЕ ИЗДАНИЕ

с 115 рисунками и 46 таблицами в тексте



К



ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА 1931 ЛЕНИНГРАД



Глава

Глава

Глава

Глава

Н-31. Огиз № 615.  
Ленинградский Областлит № 69164. Тираж 10.100 — 20 л. Заказ № 2033.  
Государственная типография имени Евгении Соколовой. Ленинград, пр. Красных Командиров, 29.



# О Г Л А В Л Е Н И Е

|                       | Стр |
|-----------------------|-----|
| Предисловие . . . . . | 1   |

## Часть первая.

### Введение в изучение отравляющих веществ.

#### Глава I. Общая характеристика О. В. Основания подбора и оценки О. В. Газообразное и парообразное состояние О. В.

|   |    |
|---|----|
| 1. Понятие «яд» и «О. В.» . . . . .   | 3  |
| 2. Физическое состояние О. В. в условиях их применения . . . . .                                    | 4  |
| 3. Концентрация О. В. . . . .   | —  |
| 4. Летучесть и упругость паров О. В. . . . .  | 6  |
| 5. Экспериментальные методы определения упругости паров и летучести О. В. . . . .                   | 9  |
| 6. Вычислительные методы определения упругости паров и летучести О. В. . . . .                      | 11 |
| 7. Изменение упругости паров и летучести О. В. с изменением температуры (Правило Гербста) . . . . . | 13 |
| 8. Температура кипения О. В. . . . .  | —  |
| 9. Скорость испарения О. В. . . . .   | 15 |
| 10. Персистентность О. В. . . . .   | 18 |
| 11. Стабильность газового и парового облака . . . . .   | 20 |

#### Глава II. Аэрозольное состояние О. В.

|   |    |
|---|----|
| 12. Сущность аэрозольного состояния . . . . .                           | 22 |
| 13. Значение аэрозолей в военно-химическом деле . . . . .               | —  |
| 14. Условия возможности применения аэрозолей для боевых целей . . . . . | 23 |
| 15. Методы образования аэрозолей . . . . .                              | 24 |
| 16. Основные свойства аэрозолей . . . . .                               | 28 |
| 17. Методы изучения аэрозолей . . . . .                                 | 34 |
| 18. Стабильность аэрозолей . . . . .                                    | 38 |

#### Глава III. Химические факторы оценки О. В. и подбора новых О. В. Химическая классификация О. В.

|   |    |
|---|----|
| 19. Гидролитическая стойкость О. В. . . . .                         | 45 |
| 20. Некоторые другие важные химические факторы оценки О. В. . . . . | 46 |
| 21. Химические факторы подбора новых О. В. . . . .                  | 48 |
| 22. Химическая классификация О. В. . . . .                          | 53 |

#### Глава IV. Токсикологическая характеристика О. В.

|  |    |
|--|----|
| 23. Характер токсического действия О. В. . . . . | 55 |
| 24. Сила токсического действия О. В. . . . .     | 56 |



Глава V. Производственно-технические основания оценки О. В.

Стр.

|  |    |
|--|----|
| § 25. Массовость производства О. В. . . . .                              | 57 |
| § 26. Связь производства О. В. с мирной химической промышленностью . . . | 58 |
| § 27. Удобство хранения и транспорта О. В. . . . .                       | 60 |
| § 28. Заключение о пригодности О. В. . . . .                             | 61 |
| § 29. Смеси отравляющих веществ . . . . .                                | —  |

Часть вторая.

Химия и технология отравляющих веществ.

Глава I. Первая группа отравляющих веществ.

|   |     |
|---|-----|
| § 30. Свободные галоиды . . . . .                             | 62  |
| § 31. Галоидо-замещенные ароматические углеводороды . . . . . | 126 |
| § 32. Галоидозамещенные простые эфиры . . . . .               | 134 |

Глава II. Вторая группа отравляющих веществ.

|  |     |
|--|-----|
| § 33. Соединения с двухвалентным углеродом . . . . . | 136 |
| § 34. Карбонилы металлов . . . . .                   | 138 |

Глава III. Третья группа отравляющих веществ.

|   |     |
|---|-----|
| § 35. Хлорангидриды кислот . . . . .                  | 141 |
| § 36. Хлоругольные (хлормуравьиные) эфиры . . . . .   | 155 |
| § 37. Эфиры галоидозамещенных жирных кислот . . . . . | 163 |
| § 38. Галоидозамещенные кетоны . . . . .              | 165 |
| § 39. Альдегиды . . . . .                             | 174 |

Глава IV. Четвертая группа отравляющих веществ.

|  |     |
|--|-----|
| § 40. Основные типы органических соединений серы . . . . . | 178 |
| § 41. Производные меркаптанов . . . . .                    | 179 |
| § 42. Производные тиокислот . . . . .                      | 180 |
| § 43. Тиоэфиры (сульфиды) . . . . .                        | —   |
| § 44. Хлорангидриды серной кислоты . . . . .               | 210 |
| § 45. Сложные эфиры серной кислоты . . . . .               | 212 |

Глава V. Пятая группа отравляющих веществ.

|   |     |
|---|-----|
| § 46. Нитросоединения . . . . .             | 217 |
| § 47. Цианистые соединения . . . . .        | 225 |
| § 48. Изонитрилы и их производные . . . . . | 238 |

Глава VI. Шестая группа отравляющих веществ.

|   |     |
|---|-----|
| § 49. Неорганические мышьяковые соединения . . . . .  | 240 |
| § 50. Органические соединения мышьяка — их типы, характеристика и но-<br>менклатура . . . . . | 244 |
| § 51. Алифатические мышьяковые соединения (арсины) . . . . .                                  | 249 |
| § 52. Ароматические мышьяковые соединения (арсины) . . . . .                                  | 269 |
| § 53. Гетероциклические мышьяковые соединения . . . . .                                       | 280 |



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Авогардо—закон 5, 7  
 Адамсит 23, 280, 282  
 Адсорбция 29  
 Азобензол 246  
 Акролеин 54, 174, 178  
 Активин 119  
 Аллен-Мур установка 77  
 Алифатические соединения мышьяка 249  
 Алкиларсоновые кислоты 251  
 Альдегид гидро-акриловый 177  
 Альдегид хлор - пропионо-  
 вый 177  
 Альдегиды 54  
 Амаг - хильперта компрес-  
 сор 98  
 Амид мышьяковистой кисло-  
 ты 244  
 Амины 235  
 Анилин 239, 282  
 Антрацен 27  
 Аппарат Бакмана 114  
 Аппарат Бекстера 11  
 Аппарат Газенклевера 112  
 Аппарат Шультгресса 109  
 Арсантрен 280  
 Ауксотоксы 48  
 Аусигская установка 87  
 Ацетанилид 27, 240  
 Ацетилен 258, 259  
 Ацетофенон 168, 170 172, 174  
 Аэрозольное состояние О. В. 22  
 Баденский компрессор 96  
 Баллоны для хлора 102  
 Белый мышьяк 241  
 Бензидин 102  
 Биллитер-Лейкам уста-  
 новка 88  
 Бисульфат 249  
 Боксит 171  
 Бочки для хлора 104  
 Бром 122  
 Бромангидрид угольной ки-  
 слоты 154  
 Бром-ацетон 23, 24, 54,  
 165—167  
 Бромацетофенон 54, 173  
 Бромбензинцианид 59, 131  
 Бромвиниларсины 262  
 Бромметилэтилкетон 167  
 Бромированные ксилолы 130  
 Бромистый бензил 130  
 Бромистый ксилит 18, 23  
 Бромистый ксилитен 23, 130  
 Бромистый мышьяк 244  
 Бромциан 54, 236—238  
 Бромуксусная кислота 165  
 Броуново движение 30—32  
 Бутилдихлорарсин 254  
 Выстродействующие О. В. 55  
 Вельдона метод 63  
 Вильдермана установка 92  
 Водяной газ 145  
 Возраст дыма 40, 41  
 Габера формула 56  
 Галазон 122  
 Галоидозамещенные аромати-  
 ческие углеводороды 126  
 Галоидозамещенные кетоны 54, 165  
 Галоидозамещенные простые  
 эфиры 54, 134  
 Галоидометилэтилкетон 167  
 Галоидопереносители 164  
 Гаргривс-Бэрд установ-  
 ка 77  
 Гексаметилтриаминофенилме-  
 тан 102  
 Генераторный газ 142  
 Гербста метод 10  
 Гербста правило 13  
 Гибса установки 81  
 Гидроксилламин 238  
 Гипорит 119  
 Гомберга метод 183  
 Гопкалит 137  
 Гютри метод 181  
 Дальтона уравнение 15  
 Дегидратация спирта 185  
 Дебре метод 181  
 Диазометан 224  
 Дибромацетилен 136  
 Дибромэтиловый эфир 54, 135  
 Дизакрия 176  
 Дизакрильная полимериза-  
 ция 176  
 Диизобутилцианарсин 258  
 Дикона метод 65  
 Диметиланилин 161  
 Диметилфторарсин 254  
 Диметилроданарсин 254  
 Диметилсульфат 54, 212, 249  
 Диметилхлорарсин 252  
 Диметилцианарсин 254  
 Динатревая соль метиларсо-  
 новой кислоты 249  
 Диоксибензолы 53  
 Дифениламин 27, 283  
 Дифениларсиновая кислота 270  
 Дифениларсинформамид 279  
 Дифенилбромарсин 275  
 Дифенилиодарсин 275  
 Дифенилмочевина 162  
 Дифенилроданарсин 275  
 Дифенилхлорарсин 16, 23, 24,  
 55, 269, 273, 276  
 Дифенилцианарсин 23, 55, 278  
 Дифосген 18, 24, 54, 155, 161  
 Диффузия 21, 31  
 Дихлорамин—Т 121  
 Дихлорбензилцианид 134  
 Дихлордиметилсульфат 215  
 Дихлордиэтилсульфия 181  
 Дихлористая сера 188, 190  
 Дихлорметиловый эфир 24, 54,  
 134  
 Дихлорметиловый эфирхлор-  
 муравьиной кислоты 163  
 Дихлорсульфамидобензойная  
 кислота  
 Дихлорэтилвиниловый эфир 169  
 Дициан 50  
 Дым нашатыря 28  
 Дым окиси цинка 28  
 Дымообразователи 235  
 Дым табачный 28  
 Диэтилцианарсин 258  
 Жидкость Кадэ 252  
 Желтая кровяная соль 226  
 Заедание вентиля в хлорных  
 баллонах 106  
 Замедленно - действующие  
 О. В. 55  
 Затемняющая способность 33  
 Значение изомерии 53  
 Значение ненасыщенности 52  
 Известь хлорная 107  
 Изоамилдихлорарсин 254  
 Изондол 173  
 Изонитрилы 54, 238  
 Имид мышьяковистой кисло-  
 ты 244  
 Индикаторы 47



Интенсивность рассеянного света 35  
Иодацетилен 52  
Иодистый арсоний 245  
Иодистый бензил 54  
Иодистый мышьяк 244  
Иодистый циан 238  
Ипатьева метод 185  
Иприт 18, 24, 181, 238  
Ипритная колонна 189  
Испытание баллонов 103  
**И**  
Иакодил 246  
Камерный аппарат 111  
Капорит 119  
Карбонаты 157  
Карбонил никеля 139  
Карбонильная группа 54  
Карбонилы металлов 138  
Катализеры 146  
Кислота акриловая 177  
Кислота хлоруксусная 164  
Классификация О. В. 53—54  
Колокола метод 72  
Конвекция 20  
Конденсационные процессы 25  
Конденсация объемная 25  
Концентрация аэрозолей 34  
Концентрация водородных ионов 45  
Концентрация лакриматоров 57  
Концентрация О. В. 4  
Коэффициент смертоносного действия О. В. 56  
Коэффициент токсического действия О. В. 56  
Крабса установка 79  
Крезолы 53  
Кривая скорости гидролиза 45  
Кубиершского метод 123  
Кумулятивное действие О. В. 55, 56  
**Л**  
Лейтнера формула 19  
Летучесть О. В. 9—14  
Линде-Франк-Каро метод 144  
Ломмидта число 31  
Льюисит 19, 55, 58, 258—264  
**М**  
Манесмана бочки 104  
Маркировка баллонов 103  
Мартонит 166—167  
Массовость производства О. В. 57  
Мейера метод 181, 187  
Мейеровский иприт 182  
Меркаптаны 54, 178—180  
Местное действие О. В. 55  
Метиларсин 254  
Метиларсоновая кислота 51, 251  
Метиларсинсульфид 253  
Метил-бромэтилкетон 167  
Метилдицианарсин 254  
Метилдихлорарсин 24, 55, 249, 253

Метилловый эфир угольной кислоты 162  
Метилловый эфир хлоругольной кислоты 156  
Метилловый эфир хлоруксусной кислоты 163—164  
Метилловый эфир циано-угольной кислоты 18, 24, 163  
Метилтетрахлорарсин 253  
Метилхлорсульфат 215  
Метилцианид 50  
Монохлористая сера 190  
Монохлордиметилсульфат 215  
Монохлорметилловый эфир-хлоруксусной кислоты 162  
Мышьковистый алюминий 241  
Мышьковистый водород 240—241  
Мышьковистый кислый натрий 254  
Мышьковистый натрий 241  
Мышьковистый цинк 241  
**Н**  
Нейтрализуемость О. В. 47  
Нельсона установка 78  
Неорганические соединения мышьяка 55  
Непредельные жирные кислоты 53  
Нитрил фенилуксусной кислоты 131  
Нитрозогруппа 51  
Нитросоединения 54, 217  
**О**  
Объемное охлаждение 25  
Общее действие О. В. 55  
Окись метиларсина 249  
Окись углерода 54, 136, 146  
Окись хлорвиниларсина 265  
Окись этиларсина 255, 256  
Оксидиэтилдихлорарсин 258  
Оптические свойства аэрозолей 32  
Осаждение аэрозолей 34  
**П**  
Парацан 233  
Пентакарбонил железа 138  
Первозка жидкого хлора 105  
Персистентность О. В. 18  
Перхлорон 119  
Поверхностное охлаждение 25  
Подбор новых О. В. 49  
Полимеризация акролеина 176  
Полимеризация синильной кислоты 231  
Полимеризация хлористого циана 234  
Полифенолы 176  
Полихлориды 129  
Предел невыносимого действия 57  
**Р**  
Развитие химпромышленности 60  
Раздражающие О. В. 55—57  
Распознаваемость О. В. 47  
Распыление взрывом 24  
«Ратонит» 214

Реакция Барта 269  
Реакция Фриделя и Крафта 168, 258  
Реакционноспособность О. В. 47  
Реньо формула 11, 13  
Ртутный метод 72  
Рудге аппарат 117  
**С**  
Свободные галоиды 62  
Свойства аэрозолей 28  
Связь между военной и мирной промышленностью 58  
Сила токсического действия 56  
Симеис-Биллитер установка 84  
Синильная кислота 54, 225, 233, 236, 237  
Скорость реакции гидролиза 45  
Слезоточивые О. В. 56  
Сложные эфиры серной кислоты 212  
Смеси О. В. 61, 288  
Стабилизаторы акролеина 176  
Стабилизаторы 47  
Стабильность газового и парового облака 38  
Стенгауза метод 218  
Стокса уравнение 29, 30  
Сольве установка 89  
Сульфонамид 120  
**Т**  
Таунсенда установка 32  
Термическая стойкость 46  
Тиндальметр 35  
Тиодигликоль 187  
Тиоэфиры 180, 181  
Тиофосген 163, 180  
Токсофоры 48  
Тольмона прибор 34  
Троунтона правило 11  
Тетракарбонил кобальта 140  
Тетрахлорметан 164  
Тетрахлорэтан 148  
Токсофоры 53, 54  
Толуол-р-сульфондихлорамид 121  
Толуолсульфоновая кислота 119  
Толуолсульфохлорамид 119  
Толуолсульфохлорид 120  
Третичные амины 237  
Треххлористый мышьяк 241  
Трифосген 163  
Трихлорэтилен 164  
Триэтиларсин 258  
**У**  
Угольные эфиры 157  
Уксусный ангидрид 161, 170  
Уксусно-натриевая соль 161, 170  
Упругость паров О. В. 9, 15  
Уротропин 161  
Условные названия О. В. 287  
**Ф**  
Фенарсазин бромистый 286  
Фенарсазин иодистый 268

Фенарсазин  
Фенарсазин  
Фениларсон  
Фенил-9-ди  
268  
Фенилизон  
Фенилкар  
24, 54,  
Фенлмы  
270  
Фенолят  
Флокуля  
Фосген  
Фосфор  
Фосфор  
Фосфор  
Фриса т  
аэрозо

Хлор 18  
Хлорам  
Хлоран  
Хлоран  
лоты  
Хлоран  
кисл  
Хлора  
Хлора  
Хлора  
лоты



Фенарсазинхлорид 55  
Фенарсазин цианистый 286  
Фениларсоновая кислота 270  
Фенил- $\beta$ -дихлордивиниларсин 268  
Фенилизотиоцианат 239, 240  
Фенилкарбиламинхлорид 18, 24, 54, 238, 240  
Фенлмышьяковистая кислота 270  
Фенолят натрия 162  
Флокуляция 42, 43  
Фосген 18, 54, 56, 169  
Фосфор 27  
Фосфорная кислота 27  
Фосфорный ангидрид 27  
Фриса таблица стабильности аэрозоля 42  
  
Хлор 188  
Хлорамин -Т 119  
Хлорангидриды кислот 54  
Хлорангидрид уксусной кислоты 172, 173  
Хлорангидрид хлоруксусной кислоты 173  
Хлорацетон 54, 168, 173  
Хлорацетофенон 23, 54, 89  
Хлорангидридной серной кислоты 210

Хлорбензильцианид 134  
Хлорвинильный радикал 52  
Хлориды серы 190  
Хлорвиниларсоновая кислота 265  
Хлоргидрин гликоля 182, 183, 186  
Хлорированные метиловые эфиры хлормуравьиной кислоты 130  
Хлорирование серы 188  
Хлористый аммоний 171, 172  
Хлористый ацетил 168, 169  
Хлористый бензил 54, 127, 129  
Хлористый карбонил 141  
Хлористый мышьяк 241, 242, 243, 263  
Хлористый сульфурил 169, 192  
Хлористый тионил 192  
Хлористый циан 54, 233, 234, 236, 239  
Хлористый цинк 233  
Хлорное олово 27  
Хлороформ 163  
Хлороцетофенон 163, 164, 167, 168, 174  
Хлорпикрин 16, 23, 24, 54, 133, 218, 238

Хлорсульфоновая кислота 54, 210  
Хлоругольная кислота 155  
Хлористый этиль 256  
Хлоругольные эфиры 54  
 $\beta$ -хлорэтилхлорсульфад 217  
  
Четыреххлористая сера 190  
Четыреххлористый кремний 27  
Четыреххлористый титан 162  
  
Цианистый бензил 131  
Цианистый мышьяк 244  
Цианистый натрий 233  
Цианистые соединения 225  
Цистерны для перевозки хлора 104  
  
Эджевудский арсенал 16, 17  
Электропроводность раствора 45  
Энштейна уравнение 31  
Эозин 126  
Этилдихлорарсин 18, 24  
Этилдихлорарсин 254-257  
Этилен 182, 185, 186, 187  
Этилен-хлоргидрин 185

Я д 3



## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ.

Первое издание этой книги было выпущено в ограниченном числе экземпляров издательством Военно-технической академии РККА им. Дзержинского.

В этом втором издании я не нашел нужным менять характер изложения предмета отвечающего в основном, по многочисленным отзывам, которые я имею, практическим запросам военно-химического дела. Так же, как и в первом издании я уделил большое внимание вводной теоретической части книги, имеющей целью создать у читателей подход к отравляющим веществам не только как к веществам с определенной химической природой, но и как веществам, имеющим специфическую область применения и нуждающимся, следовательно, в оценке под углом зрения этого применения.

В специальной части курса я еще более чем в первом издании, уделил внимание свойствам основных О.В., применявшихся в минувшую войну, считая изучение этих свойств гораздо более важным с практической точки зрения, чем например обширные теоретические экскурсии в область аналогов, гомологов и производных О.В., возможность применения которых в военно-химическом деле более чем сомнительна.

Исходя из этого я значительно пополнил цифровой справочный материал книги, в части касающихся физико-химических свойств О. В. В равной мере книга пополнена также технологическими данными об основных промежуточных продуктах в производстве О. В., имея в виду, что эти данные не всегда легко получить не только в русской, но и в иностранной технической литературе.

Кроме того внесены дополнения во все части книги, в соответствии с теми новыми данными, которые оказались в моем распоряжении.

Значительно пополнен и изменен по характеру литературный указатель. Цифры, проставленные в тексте, указывают на номер по литературному указателю, помещенному в конце книги, при чем цифры, стоящие у названий параграфов или других подразделений, указывают на литературный источник, дающий материал по всему содержанию этого параграфа или иного подразделения.

Задача написания химии и технологии О. В. отнюдь не принадлежит к числу легких, в виду секретности вопроса, а следовательно скудности и туманности многих из имеющихся литературных материалов.



Надеюсь, однако, что и в тех пределах, в каких мне удалось выполнить мою задачу, книга окажется не бесполезной для предварительного ознакомления с основами интересующего нас вопроса.

Пользуюсь случаем, чтобы выразить глубокую признательность профессору МХТУ Петру Гавриловичу Сергееву за ряд ценных указаний.

*Г. Либерман.*

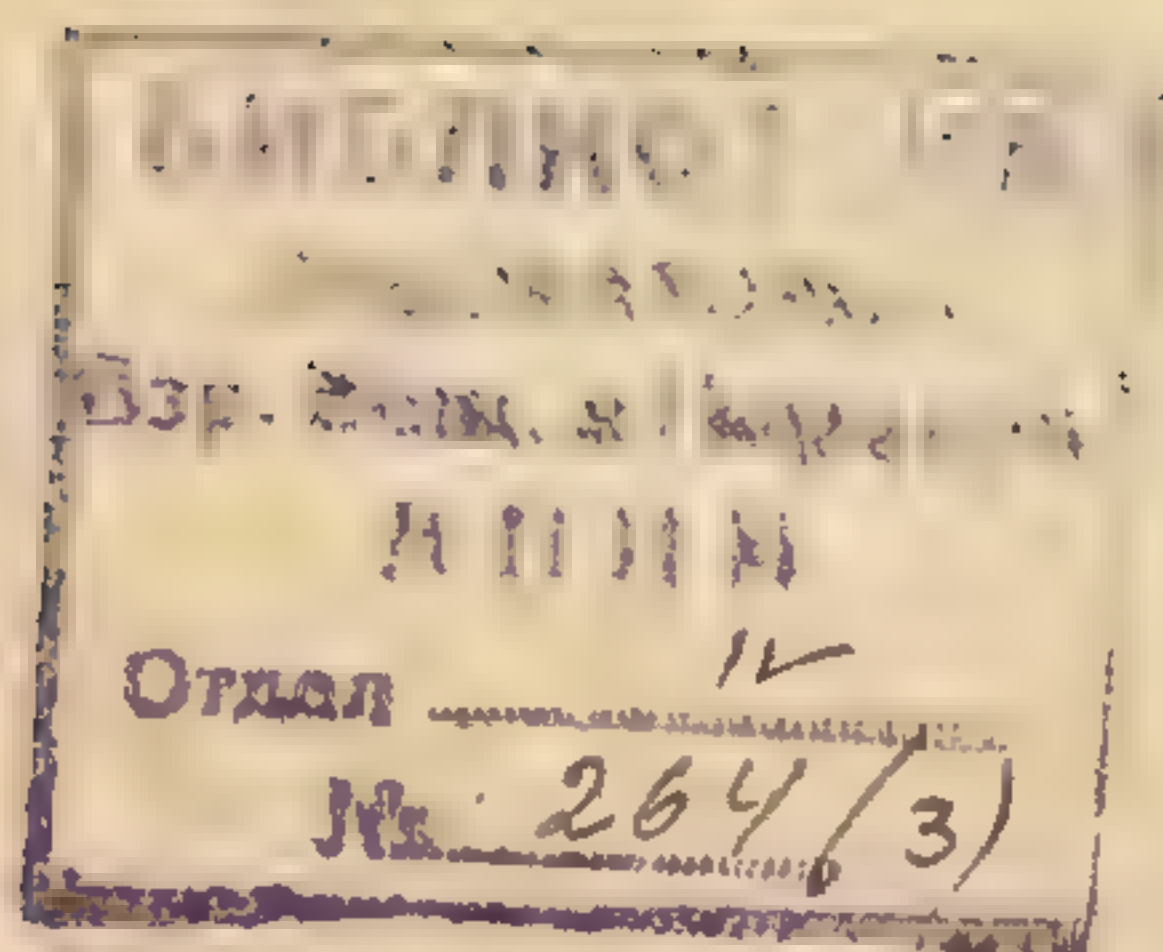
15 июля 1930 г.

Ленинград

Военно-техническая академия

РККА им. Дзержинского.





## ЧАСТЬ I.

### ВВЕДЕНИЕ В ИЗУЧЕНИЕ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.

#### ГЛАВА I.

### Общая характеристика О. В. Основания подбора и оценки О. В. Газообразное и парообразное состояние О. В.

#### § 1. Понятия „яд“ и „О. В.“.

Два рода химических веществ занимают выдающееся место в современной войне — вещества взрывчатые и отравляющие (О. В.).

Принципы поражающего действия этих веществ глубоко различны.

Поражающее действие взрывчатых веществ основано на превращении их химической энергии в механическую энергию (работу взрыва), превращаемую в свою очередь в живую силу снаряда, осколка и т. д.

Поражающее же действие отравляющих веществ основано на непосредственном использовании их химической энергии или физической активности, т. е. на способности самой природы этих веществ нарушать химические или физические условия равновесия человеческого организма, что и является сущностью процесса отравления.

Вещества, способные в весьма небольших количествах производить сильное воздействие на человеческий организм или отдельные его части, принято называть ядами.

Понятие яд берется нами в указанном условном смысле. Современная токсикология не выработала еще достаточно точного и полного определения этого понятия. Почти все вещества, при известных условиях, являются ядами. Например, большие количества поваренной соли способны нанести организму тяжелый вред. С другой стороны, такой заведомый яд, как синильная кислота, оказывается совершенно безвредным в горьких миндалях, где он присутствует в дозах, совершенно достаточных для отравления.

Только органическая химия насчитывает из общего числа около 500 000 соединений не менее 5 000 удовлетворяющих указанному признаку. Между тем, количество веществ, завоевавших себе прочное место в качестве О. В., не превышает 10—12.

Причина этого заключается в тех ограничениях, которые ставят указанному токсикологическому признаку О. В. два других условия.

1) Вещество должно оказаться способным в условиях боя при современном состоянии военной техники притти в соприкосновение с поражаемой целью, какою главным образом является организм бойца<sup>1)</sup> и насильственно проникнуть в него в достаточном для причинения боевого вреда количестве.

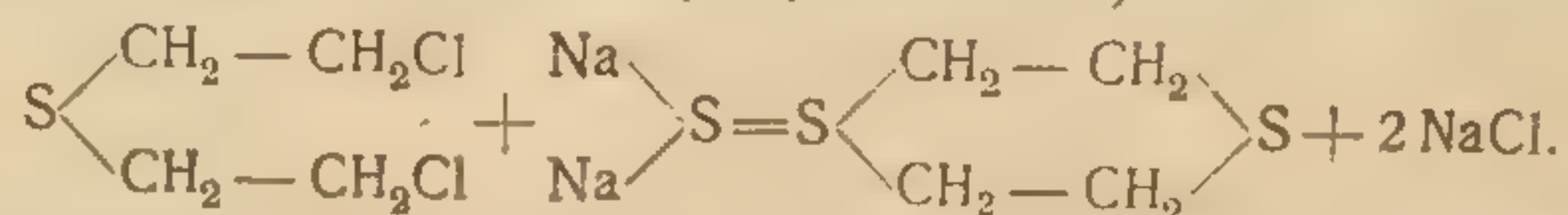
<sup>1)</sup> Такой целью могут являться также предметы вооружения, пищевые продукты, потребляемые бойцами, обмундирование и т. д.



Аналогичная реакция происходит при действии на иприт спиртового раствора едкого калия (со спиртовым раствором едкого натра реакция не идет), при чем, однако, в этом случае не удается выделить сернистого дивинила, так как он легко полимеризуется в тяжелую нерастворимую в воде жидкость с очень высокой температурой кипения (445).

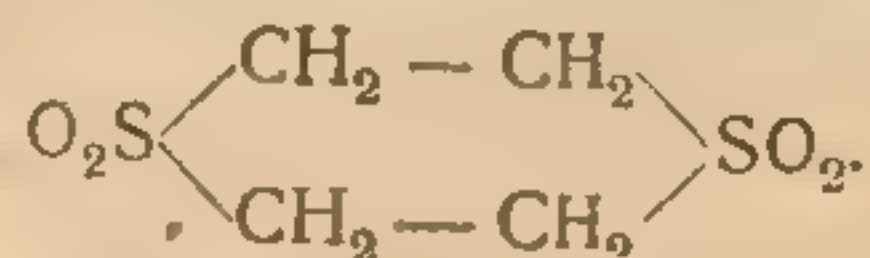
Сернистый дивинил — прозрачная, бесцветная жидкость с т. к. 85—86° и уд. вес 0,9174.

При действии на иприт сернистого натрия или калия в спиртово-глицериновом растворе образуется дитиан (393, 457—459):



Дитиан присутствует обычно и Мееровском иприте как результат действия избытка сернистого натрия на иприт, и в иприте, получаемом из монохлористой серы, как результат распада иприта при перегонке или при хранении в снарядах в присутствии хлорного железа.

Дитиан представляет собою белые кристаллы с т. пл. 111° и т. к. 205°. Вещество это не разрушается даже при нагревании с дымящейся азотной кислотой в запаянных трубках, а превращается при этом в соответствующий дисульфон:

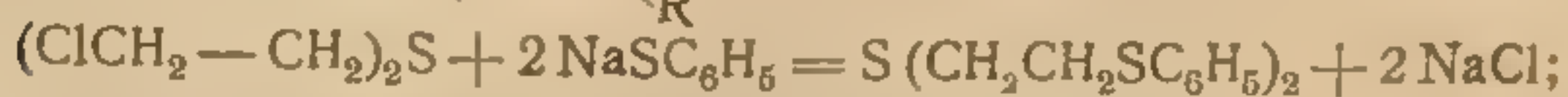
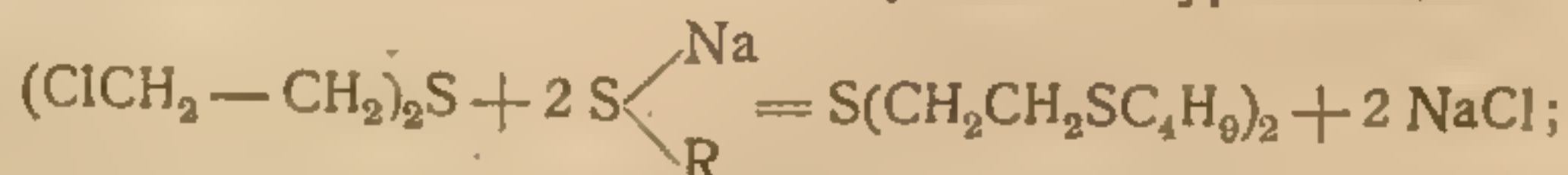


При действии на иприт двусернистого натрия образуется диэтилентрисульфид



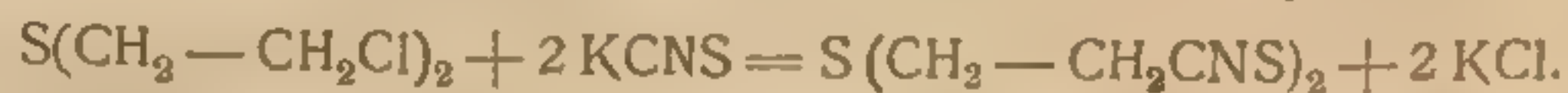
Иприт реагирует также с меркаптидами —  $\text{NaSR}$ , фенолятом, тиофенолятом  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$  (447).

Происходящие при этом реакции выражаются уравнениями:

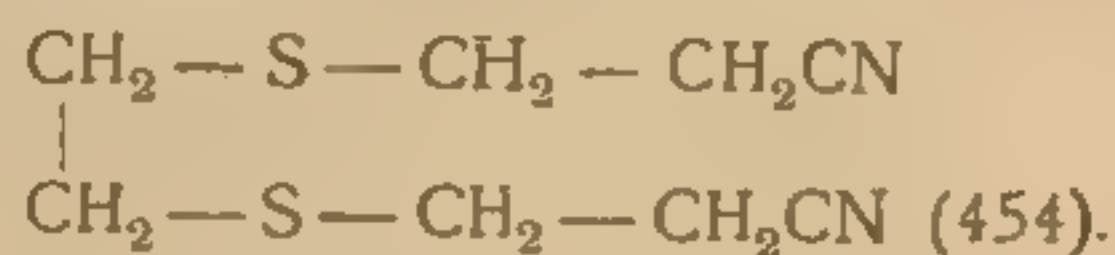


Хлор иприта может быть замещен другими элементами или группами.

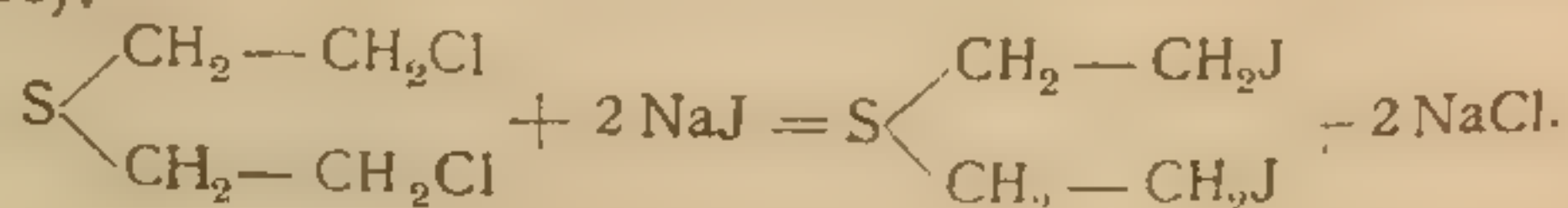
Так, при действии роданистого калия на иприт происходит замещение хлора роданогруппой с образованием  $\beta\beta'$ -диородандиэтилсульфида (446):



При действии цианистого калия на иприт не происходит замещения хлора на цианогруппу; молекула иприта распадается и образуется соединение следующего строения:



Иприт реагирует с иодистым натрием с образованием  $\beta\beta'$ -дииоддиэтилсульфида (463):





Этот признак находится в зависимости от технических средств поражения и является (в настоящее время) признаком физико-химическим.

2) Характер вещества должен быть таким, чтобы при состоянии сырьевых и технико-экономических ресурсов данной страны допускать массовое изготовление данного вещества, заключение его в оболочку, хранение и транспорт.

Этот производственно-технический признак является, очевидно, менее устойчивым, так как находится в тесной зависимости от условий данной страны, развития технологии и промышленности.

Указанное дает нам возможность дать следующее краткое определение понятия «отравляющее вещество» (О. В.): О. В. есть яд, пригодный для боевых целей.

Возможность применения того или иного вещества в качестве О. В. требует, как указано выше, удовлетворения трем признакам:

- 1) токсикологическому,
- 2) физико-химическому,
- 3) производственно-техническому.

Указанные условия совместно составляют общие основания подбора и оценки О. В. Первый из приведенных признаков рассматривается подробно в курсе токсикологии О. В., а остальные два в настоящем курсе.

## § 2. Физическое состояние О. В. в условиях их применения.

О. В. при комнатной температуре может быть газообразным, жидким или твердым.

В условиях применения газообразные О. В. сохраняют свое состояние. Жидкие О. В. или сохраняют свое состояние, или же переходят в парообразное или туманообразное состояние; могут, наконец, присутствовать во всех или некоторых из этих состояний одновременно. Твердые О. В. применяются обычно в дымообразном состоянии.

Из указанных состояний нами будут рассмотрены совместно газообразное и парообразное состояние О. В. как весьма близкие по своей физической природе друг к другу; совместно также будут рассмотрены туманообразное и дымообразное состояния О. В. как частный случай коллоидного состояния, называемого аэрозольным.

## § 3. Концентрация О. В.

Существуют два пути воздействия О. В. на противника — введение О. В. в атмосферу и „заражение“ почвы.

Для введения отравляющего вещества в атмосферу требуется создание такой системы из О. В. и воздуха, где О. В. находится либо в состоянии молекулярного раствора в воздухе (газообразное или парообразное состояние О. В.), либо в состоянии коллоидного раствора (аэрозольное состояние).

Когда же О. В. предназначено для длительного заражения местности, оно абсорбировано почвой или механически покрывает ее верхние слои.

Хотя практически для этой цели применялись в минувшую войну лишь жидкие О. В., но, вообще говоря, не исключена возможность применения для этой цели твердых и газообразных О. В.

Для того чтобы О. В., находящееся в том или ином состоянии в воздухе, оказало ему присущее действие, оно должно находиться там в определенном количестве.



Количество О. В. (весовое или объемное), приходящееся на единицу объема отравленного воздуха, носит название концентрации О. В.

Концентрация О. В. может быть выражена:

- 1) процентами по объему, пример: 0,001% хлора;
- 2) частями по объему, пример: 1:1 000 000 фосгена;
- 3) весовыми единицами на объем, пример: 5 мг/куб. м, 1 мг/л;
- 4) объемными единицами на объем, пример: 5 куб. мм/куб. м, 2 куб. мм/л.

Наиболее удобной является 3-я из указанных форм.

В практике часто возникает задача перевода концентрации из одной формы выражения в другую.

Перевод из первой формы во вторую не представляет, очевидно, никаких затруднений. Например: 0,001% фосгена по объему означает 1 объем фосгена на 100 000 объемов воздуха, или сокращенно 1:100 000. Так как обычно вторая форма дается в единицах на миллион, то можем написать 10:1 000 000.

Перевод второй формы в третью основывается на выводе из закона Авогадро, по которому грамм-молекула каждого вещества занимает всегда в газообразном или парообразном состоянии объем, равный 22,4 л при 0° С и 760 мм давления.

Разберем этот случай перевода концентраций на частном примере. Переведем концентрацию фосгена 10:1 000 000 в мг в куб. м.

Один объем фосгена на 1 000 000 объемов воздуха соответствует, например, содержанию одного куб. см фосгена в одном куб. м воздуха. Значит, задача сводится к определению веса 10 куб. см фосгена.

Грамм-молекула фосгена весит 99 г и занимает объем 22,4 л при 0° С и 760 мм давления. Значит 1 л фосгена весит

$\frac{99}{22,4}$  г, а 1 куб. см  $\frac{99}{22\,400}$  г или  $\frac{99\,000}{22\,400}$  мг, а 10 куб. см  $\frac{990\,000}{22\,400}$  мг = 44,2 мг. Итак, искомая весовая концентрация будет 44,2 мг/куб. м.

Обобщая сделанные вычисления, получим следующую общую формулу для подобного пересчета:

$$x \text{ мг в куб. м} = \frac{M \times \text{колич. объемов в миллионе}}{22,4}, \quad \text{I)}$$

или для обратного пересчета:

$$\text{Колич. объемов в миллионе} = \frac{x \text{ мг в куб. м} \times 22,4}{M}, \quad \text{II)}$$

где  $M$  — вес грамм-молекулы.

Для пересчета можно прибегнуть также к другому способу, основанному на другом выводе из закона Авогадро, а именно: относительная плотность газа ( $\Delta$ )<sup>1)</sup> равна его молекулярному весу ( $M$ ), деленному на средний молекулярный вес воздуха (28,9):

$$\Delta = \frac{M}{28,9} = 0,0348 M.$$

Допустим, что мы имеем объемную концентрацию какого-нибудь О. В. 1:1 000 000. Следует перевести эту концентрацию в мг на куб. м.

Предположим сначала, что газ или пар, смешанный с воздухом, имеет ту же плотность, что и воздух. Так как отношение 1:1 000 000 соответствует, напр., содержанию 1 куб. см в 1 куб. м, то при нашем предположении искомая весовая концентрация будет равна весу 1 куб. см воздуха, т. е. 1,293 мг (при 0° С и 760 мм давл.). Но так как фактически наш газ или пар имеет другую плотность, отличную от плотности воздуха, то полученную концентрацию надо умножить на величину относительной плотности нашего газа или пара, т. е. на 0,0348  $M$ , откуда имеем:

$$x \text{ мг в куб. м} = 1,293 \times 0,0348 \times \text{колич. об. в милл.},$$

ли

$$x \text{ мг в куб. м} = 0,0449 \times \text{колич. об. в милл.} \quad \text{III)}$$

Указанные методы пересчета концентраций будут точны только для определенных физических условий, а именно при 0° С и 760 мм давл., так как входящие в них величины грамм-молекулярного объема — 22,4 л и веса 1 куб. см воздуха — 1,293 мг точны лишь для этих физических условий.

<sup>1)</sup> Относительная плотность показывает отношение плотности вещества в газообразном или парообразном состоянии к плотности воздуха при той же температуре и давлении, принимаемой за единицу измерения.



Поэтому для более точных расчетов необходимо принять во внимание температуру и давление, при которых создана концентрация, и ввести поправки, соответственно изменив величину грамм-молекулярного объема (для формул I и II) или вес 1 куб. см воздуха (для формулы III). Для этого в первом случае пользуются известной формулой:

$$v = v_0 \frac{760}{P} \cdot \frac{T}{273}$$

а во втором:

$$g = g_0 \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{T}$$

Заметим еще, что так как приведенные выше расчеты основаны на законе Авогадро, который, как известно, точен лишь в первом приближении, то результат, даже после внесения указанных поправок, лишь приблизительно верен; точность его, однако, далеко превосходит требования, предъявляемые практикой военно-химического дела.

Для пересчета можно пользоваться также готовой таблицей (см. таблицу в конце книги).

Наконец, когда концентрация задана формы четвертой и необходимо ее перевести в форму третью или обратно, то это не представляет труда сделать, пользуясь равенством

$$1 \text{ мг} = [1 \text{ куб. м}] \times \text{уд. вес} \text{ О. В.}$$

#### § 4. Летучесть и упругость паров О. В.

Когда О. В. вводится в атмосферу в виде паров, т. е. когда жидкое О. В., освобожденное от оболочки, подвергается испарению в физических условиях поля боя, то возникает вопрос большой практической важности о концентрации, которую способно создать данное О. В. в воздухе.

Понятно, что такая концентрация не может увеличиваться беспредельно. Она ограничена тем пределом, который наступит, когда данный объем воздуха при существующих физических условиях насытится парами испаряющегося О. В. Таким образом, для каждого О. В., применяемого в виде пара, существует максимально возможная при данных физических условиях величина концентрации, характеризующаяся понятием летучести данного О. В.

Под летучестью разумеют весовое количество О. В., которое при данных физических условиях находится в определенном объеме насыщенного пара.

Обычно летучесть выражают в мг/куб. м. Если, напр., говорят, что летучесть дифосгена при 20°С равна 43 000 мг/куб. м, то это значит, что большей концентрации в воздухе дифосген в парообразном состоянии создать не может, так как 43 000 мг дифосгена при 20°С полностью насыщают 1 куб. м воздуха.

Отсюда понятно значение летучести как фактора подбора и оценки О. В. Летучесть О. В., применяемого в виде паров для введения в атмосферу, должна быть достаточной, чтобы создать паровое облако с концентрацией, дающей желаемый эффект, или, как говорят, с боевой концентрацией.

Боевая концентрация О. В., определяемая его токсичностью, должна быть всегда значительно ниже летучести О. В., ибо максимальная концентрация О. В. достижима лишь в закрытом пространстве; в условиях поля боя в зависимости от рассеивающего действия атмосферных течений и ряда других условий, о которых подробнее будет сказано ниже, будет иметь место концентрация, приближающаяся в той или иной, подчас совершенно незначительной мере, к величине летучести.

Летучесть О. В. есть величина постоянная лишь при определенной температуре. С увеличением температуры она возрастает, а с уменьшением — падает.



ТАБЛИЦА 1.

Летучесть хлорпикрина при различных температурах.

| t° C | мг/куб. м |
|------|-----------|
| 0    | 57 500    |
| 10   | 104 000   |
| 15   | 136 000   |
| 20   | 184 000   |
| 30   | 295 000   |
| 50   | 748 000   |

Летучесть О. В. при данной температуре прямо пропорциональна упругости его паров при той же температуре.

Зная упругость паров О. В., можно, пользуясь законом Авогадро, путем простых рассуждений определить его летучесть.

Для этого обозначим:

$M$  — молекулярный вес О. В. в граммах,

$p$  — упругость насыщенного пара О. В. при t° C в мм ртутн,

$v_t$  — объем грамм-молекулы при t° C в л.

$M$  граммов О. В. в парообразном состоянии при температуре t° C в объеме  $v_t$  л по закону Авогадро будут иметь упругость пара 760 мм. Если теперь задаться вопросом, какое количество О. В. в граммах ( $x$ ) в парообразном состоянии в том же объеме  $v_t$  литров при той же t° C будут иметь упругость насыщенного пара  $p$ , то, решая пропорцию:

$$x : M = p : 760,$$

получим:

$$x = \frac{Mp}{760} \text{ г в объеме } v_t \text{ литров, а в 1 л } = \frac{Mp}{760 v_t} \text{ г, в 1 куб. м}$$

$$\frac{Mp \cdot 10^3}{760 \cdot v_t} \text{ г или } \frac{Mp \cdot 10^6}{760 \cdot v_t} \text{ мг в куб. м.}$$

Последняя величина по вышеуказанному определению и характеризует летучесть О. В. при t° C ( $F_t$ ).

Итак,

$$F_t = \frac{Mp \cdot 10^6}{760 \cdot v_t} \text{ мг в куб. м.} \quad (IV)$$

Значения  $v_t$  при различных температурах приведены в нижеследующей таблице:

ТАБЛИЦА 2.

Изменение молекулярного объема ( $v_t$ ) с изменением температуры при давлении 760 мм.

| t° C | В л   | t° C | В л   |
|------|-------|------|-------|
| — 40 | 19,13 | 20   | 24,05 |
| — 30 | 19,95 | 25   | 24,46 |
| — 20 | 20,77 | 30   | 24,87 |
| — 10 | 21,59 | 35   | 25,28 |
| 0    | 22,41 | 40   | 25,69 |
| 5    | 22,82 | 50   | 26,52 |
| 10   | 23,23 | 100  | 30,62 |
| 15   | 23,64 | 180  | 37,19 |

Подставляя в формулу (IV) величины упругости паров О. В. при различных температурах и соответствующие этим температурам значения  $v_t$ , получим значения летучести при различных температурах.



ТАБЛИЦА 3.  
Упругость паров и летучесть иприта при различных температурах.

| ° C    | Упругость<br>в мм ртутн | Летучесть<br>мг/куб. м |
|--------|-------------------------|------------------------|
| — 17,8 | 0,0045                  | 45                     |
| 0      | 0,022                   | 200                    |
| 13,9   | 0,07                    | 620                    |
| 40     | 0,45                    | 3 660                  |

Когда жидкое О. В. применяется для заражения местности, оно должно возможно дольше держаться на этой местности, что возможно лишь в том случае, когда это О. В. будет в наименьшем количестве переходить в воздух в виде паров, т. е. будет обладать наименьшей летучестью или соответственно наименьшей упругостью паров.

Это обстоятельство иллюстрируется следующей таблицей.

ТАБЛИЦА 4.  
Сравнительная летучесть О. В. в зависимости от характера их применения.

|                    | Летучесть при<br>20° C в мг/куб. м | Характер<br>применения       |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Фосген . . . . .   | 7 800 000                          | Для введения<br>в атмосферу. |
| Дифосген . . . . . | 54 300                             |                              |
| Иприт. . . . .     | 696                                | Для заражения<br>местности.  |
| Льюисит. . . . .   | 2 300                              |                              |

ТАБЛИЦА 5.  
Сравнительные величины упругости паров и летучести О. В. при 20° C.

| Название<br>О. В.                  | Т. К.<br>° C при<br>760 мм | Упругость<br>паров в мм<br>ртути | Вычисленные<br>величины<br>летучести<br>мг/куб. м |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---|
| Фосген . . . . .                   | 8,2                        | 1 215                            | 7 800 000   |
| Хлорциан . . . . .                 | 15,5                       | 1 001,9                          | —   |
| Синильная кислота . . . . .        | 26,5                       | 603                              | 1 100 000   |
| Акролеин . . . . .                 | 52,4                       | —                                | 407 000   |
| Вода. . . . .                      | 100                        | 17,4                             | 17 100  |
| Дихлорметилловый эфир . . . . .    | 104                        | —                                | 188 700   |
| Хлорпикрин . . . . .               | 112                        | 18,3                             | 164 000   |
| Хлорацетон . . . . .               | 119                        | 12                               | 61 000  |
| Дифосген . . . . .                 | 127                        | 10,3                             | 54 000  |
| Хлористый мышьяк . . . . .         | 130                        | 8,4                              | 38 270  |
| Метилдихлорарсин. . . . .          | 133                        | —                                | 42 000  |
| Метилхлорсульфат . . . . .         | 134,4                      | —                                | 40 000  |
| Бром-ацетон. . . . .               | 136,5                      | —                                | 37 000  |
| Дибром-метилловый эфир . . . . .   | 145                        | —                                | 14 500  |
| Этилдихлорарсин . . . . .          | 151,5                      | 2,0                              | 20 000  |
| Льюисит А . . . . .                | 203                        | 0,4                              | 2 000   |
| Хлористый фенилкарбиламин. . . . . | 205                        | —                                | 2 100   |
| Иприт. . . . .                     | 217                        | 0,11                             | 696   |
| Хлорацетофенон. . . . .            | 245                        | 0,013                            | —   |
| Бромбензилцианид . . . . .         | 259                        | 0,012                            | 50  |
| Фенилдихлорарсин. . . . .          | 255                        | —                                | 87  |
| Дифенилхлорарсин. . . . .          | 333                        | 0,0005                           | 0,35  |
| Дифенилцианарсин. . . . .          | 356                        | —                                | 0,16  |
| Адамсит. . . . .                   | 410                        | $2 \times 10^{-13}$              | —   |



Помещенная выше сравнительная таблица упругости паров и летучести О. В. при  $20^{\circ}\text{C}$  показывает, что среди О. В. имеются как вещества обладающие весьма большой упругостью паров и летучестью, так и вещества, упругость паров и летучесть которых практически равна нулю.

## § 5. Экспериментальные методы определения упругости паров и летучести О. В.

Методы определения упругости паров подробно рассматриваются в курсах физики и физической химии. Количество этих методов очень велико. Поэтому и выбор этих методов затруднен, когда ставится задача определения упругости пара или летучести О. В. Мы считаем поэтому полезным остановиться на тех методах, которые были испытаны для определения упругости паров и летучести О. В. и дать оценку их пригодности применительно к характеру О. В.

### А. Статический метод.

Этот метод основывается на определении высоты ртутного столба, удерживающего в равновесии давление пара при различных температурах. Этот метод особенно пригоден для О. В., которые уже при комнатной температуре имеют относительно большую упругость паров, выражаемую значительным количеством миллиметров ртутного столба. Условием правильности результатов, получаемых по этому методу, является чистота О. В., так как даже незначительное количество легко летучих примесей заметно изменяет результат. То же относится и к легко разлагающимся О. В. Эти обстоятельства в значительной степени ограничивают область применения метода, так как большинство О. В. не абсолютно чисты, а состоят из смеси различных гомологов, из веществ различных ступеней хлорирования, из смеси первичных, вторичных и т. д. продуктов или, наконец, в них присутствуют продукты их разложения.

Однако для вполне индивидуальных О. В. метод дает хорошие результаты.

Так Бекстер (1) с сотрудниками с успехом применил этот метод для определения упругости паров треххлористого мышьяка. Порядок расположения прибора указан на рис. 1.

Бомба с О. В.  $b$  при помощи вентиля  $I$  соединена с манометром, напр., с открытым ртутным  $m$  или с обыкновенным металлическим, приспособленным для высоких давлений. Вентиль  $II$  сообщает прибор с вакуум-насосом. В качестве вакуум-насоса может служить обыкновенный водоструйный насос, дающий разрежение до 12—18 мм, или масляный насос, дающий разрежение до 0,1—1,0 мм. Бомба погружается сначала в сосуд с холодильной смесью  $c$ , после чего путем открывания вентилях  $I$  и  $II$  из прибора выкачивается воздух, напр., до давления  $x_1$ . Если  $B$  — барометрическое давление, то  $x_1 = B - h_1$ . Затем, вентиль  $II$  закрывается и бомба нагревается до желаемой температуры наблюдения. О. В. испаряется до тех пор, пока давление не повысится до  $x_2$ .  $x_2 = B - h_2$ , при чем  $h_1$  — разница высот столбов ртути в двух коленях. Упругость паров тогда

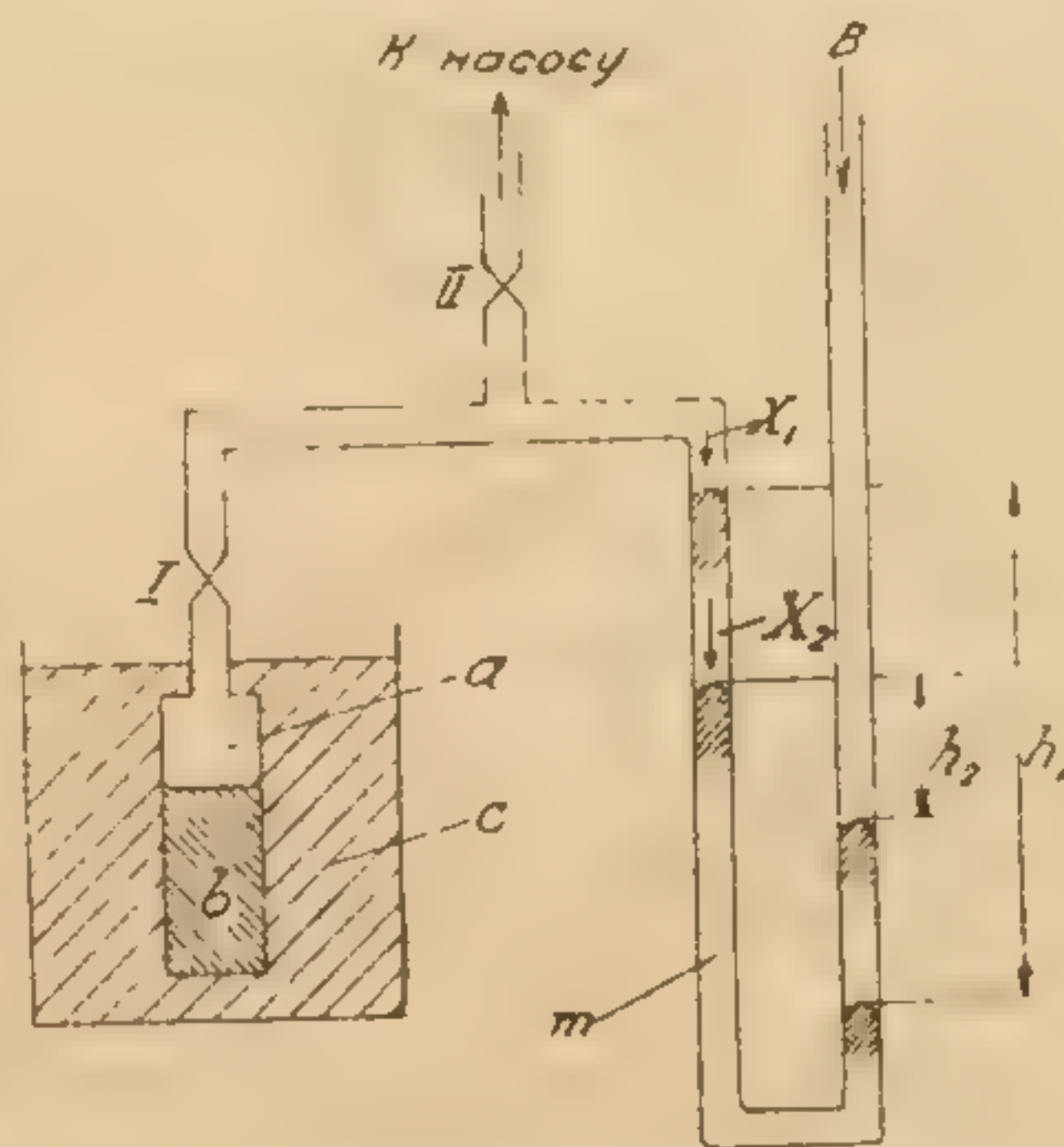


Рис. 1. Схема прибора для определения упругости паров О. В. по статическому методу.



$$p = x_2 - x_1;$$

$$p = B - h_2 - (B - h_1);$$

$$p = h_1 - h_2.$$

### Б. Весовой метод.

Этот метод основывается на известном явлении, заключающемся в том, что, если пропускать медленный ток маленьких пузырьков газа через жидкость (или через порошкообразное вещество), то он почти мгновенно насыщается парами вещества. Количество увлеченного вещества и служит мерилем для определения летучести или упругости паров.

Хотя этот метод дает правильные результаты также лишь при совершенно чистых и неразлагающихся О. В., тем не менее он получил значительно более обширное применение для определения упругости паров и летучести О. В., чем статический метод. Так Бекстер применил этот метод с весьма точными для практических целей результатами к определению упругости паров хлорпикрина, бромистого циана, метилдихлорарсина, фенилдихлорарсина и дифенилхлорарсина, а Гербст (2) — к большинству остальных О. В.

Причина большей приложимости этого метода к определению летучести и упругости паров О. В. заключается в том, что всегда есть возможность удалить более летучие примеси пропусканием тока инертного газа, лучше всего азота.

Это и производилось в описываемом методе. Через О. В. пропускалось 10 — 100 л азота до тех пор, пока разница между двумя последовательными во времени взвешиваниями не делалась в достаточной степени малой. Обработанное таким образом О. В. является уже пригодным для определения летучести по весовому методу.

В качестве пропускаемого газа применяется азот, а для трудно окисляющихся О. В. — воздух. В первом случае, для того чтобы быть совершенно гарантированным от окисления О. В. азот очищается тщательнейшим образом от присутствия следов кислорода пропусканием через трубку, наполненную фосфором, и промывную склянку, наполненную щелочным раствором пирогаллола. Затем газ поступает в газовые часы. По выходе из газовых часов азот подвергается тщательной осушке пропусканием через концентрированную серную кислоту и многочисленные колонны с хлористым кальцием и пятиокисью фосфора. Затем ток газа нагревается в газовых спиралях, помещенных в общий с сосудом для О. В. термостат. Температура термостата должна быть постоянной в пределах  $0,1^\circ \text{C}$ . Подогретый газ поступает в сосуд с испытуемым О. В. В качестве сосудов, в которых помещалось О. В., Гербст употреблял два маленьких кали-аппарата, Бекстер — сосуд, изображенный на рис. 2, наполненный стеклянными бусами. Последний годен и для твердых О. В., которые наливаются туда в расплавленном состоянии.

Измерение, в случае пользования двумя сосудами, производится следующим образом. Сосуды, наполненные О. В., взвешиваются отдельно, а затем через них пропускается ток газа. После того как пропущено определенное количество газа (от 10 до 100 л, в зависимости от летучести О. В.), оба сосуда снова взвешиваются. Первый сосуд, благодаря увлечению О. В. током газа, показывает соответствующее уменьшение в весе, в то время как второй, через который проходит вполне насыщенный парами О. В. газ, показывает лишь самое незначительное уменьшение в весе. Второй сосуд является, таким образом, контрольным и дает указание, что в первом сосуде произошло полное насыщение.

Во всех тех случаях, когда количество увлеченного газом О. В. может быть также определено методами количественного анализа, позади сосудов



для О. В. ставятся необходимые аппараты для титрования или поглощения. Эти сосуды также помещаются в термостат для избежания преждевременной конденсации паров О. В. в приводных трубках. Если же эти сосуды помещаются вне термостата, приводные трубки должны электрически подогреваться.

Для точного расчета летучести О. В. из полученных данных следует иметь в виду, что ток газа ( $v_1$  л) измерялся в газовых часах влажным и при комнатной температуре ( $t_1^\circ \text{C}$ ). Таким образом, нужно внести поправку на объем насыщенных паров воды при  $t_1^\circ \text{C}$ , так как ток газа поступал в О. В. сухим. Если  $p$  упругость водяных паров при комнатной температуре  $t_1^\circ \text{C}$  (находится по таблицам) и  $B$  — барометрическое давление, то объем сухого газа будет  $v_2 = \frac{(B-p)v_1}{B}$  л. Затем следует принять во внимание, что если температура термостата ( $t_2^\circ \text{C}$ ) лежит выше комнатной температуры, то необходимо внести температурную поправку  $v_3 = \frac{v_2(273+t_2)}{(273+t_1)}$  л.

Итак, если  $v_3$  — приведенный газовый объем и  $g$  — уменьшение веса сосудов в миллиграммах, то летучесть при температуре  $t_2^\circ \text{C}$  выразится

$$F_{t_2} = \frac{g \cdot 100}{v_3} \text{ мг/куб. м.}$$

Если же, исходя из полученных данных, желательно вычислить упругость насыщенного пара О. В. ( $p_t$ ), то вычисление производится по формуле.

$$p_t = \frac{g \cdot 760 \cdot v_t}{M v_3},$$

где  $v_t$  — объем грамм-молекулы при температуре, бывшей во время опыта.

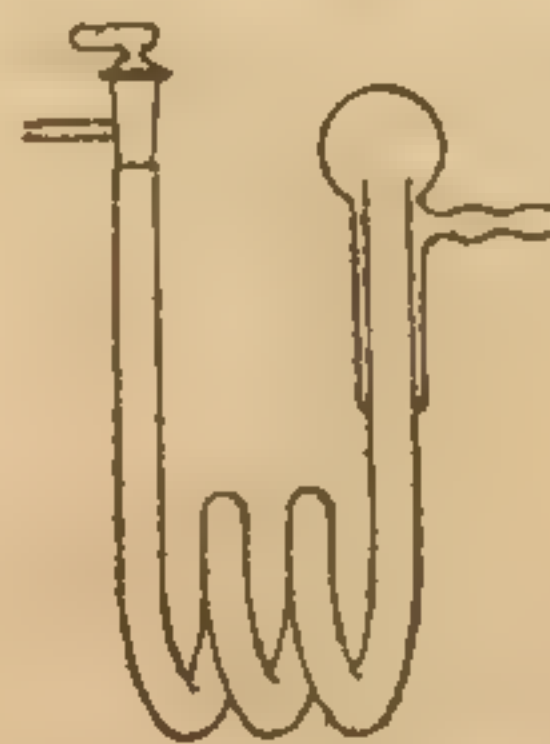


Рис. 2. Аппарат Бекстера

## § 6. Вычислительные методы определения упругости паров и летучести О. В.

Исходной данной для пользования вычислительными методами является температура кипения О. В., которая должна быть определена тщательной перегонкой, когда необходимо это, в вакууме.

Эти методы могут служить лишь для получения ориентировочных величин.

Для вычисления упругости паров по температуре кипения наиболее употребительны два метода:

- 1) вычисление с помощью правила Троутона,
- 2) эмпирическая формула Ренью.

1. Вычисление с помощью правила Троутона исходит из термодинамической зависимости между молекулярной теплотой испарения  $\lambda$ , упругостью паров  $p$  и абсолютной температурой кипения  $T$ :

$$\lambda = \frac{R \cdot T^2 dp}{p \cdot dT},$$

или иначе:

$$\lambda = \frac{R \cdot T^2 \cdot d \ln p}{dT},$$

калорий, при чем  $R$  — газовая константа, равная 1,985 калории.



Вычисление при помощи этого правила удобно производить только для жидких О. В.

Молекулярная теплота испарения  $\lambda$  изменяется, как известно, с температурой. Однако, в пределах небольшого интервала температур ( $T_2 - T_1$ ) мы можем рассматривать  $\lambda$  как постоянную величину.

Интегрируя предыдущее уравнение в пределах указанного температурного интервала и заменяя натуральный логарифм на обыкновенный, получим:

$$\lambda = \frac{R \cdot 2,303 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1} \text{ калорий,}$$

где  $p_2$  и  $p_1$  суть упругости паров, соответствующие абсолютным температурам  $T_2$  и  $T_1$ . Преобразовывая полученное выражение, получим:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\lambda (T_2 - T_1)}{R \cdot 2,303 (T_1 \cdot T_2)},$$

$$\lg p_2 = \frac{\lambda (T_2 - T_1)}{1,985 \cdot 2,303 \cdot T_1 \cdot T_2} + \lg p_1.$$

Применим теперь к этому уравнению правило Троутона, которое гласит, что отношение  $\frac{\lambda}{T_1} \approx \text{const.}$  Если  $T_1$  означает здесь абсолютную температуру кипения при  $p_1 = 760 \text{ мм}$ , то согласно этому правилу  $\frac{\lambda}{T_1} = \sim 21$ . Подставляя это значение в предыдущее уравнение, имеем:

$$\lg p_2 = \frac{21 (T_2 - T_1)}{1,985 \cdot 2,303 \cdot T_2} + \lg p_1$$

или

$$\lg p_2 = 4,55 \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right) + \lg 760.$$

С помощью этого уравнения мы можем, таким образом, вычислить упругость паров О. В.  $p_2$  при интересующей нас температуре  $T_2$ , если известна температура кипения О. В. при 760 мм ( $T_1$ ).

Более близкий к действительности результат получается, если применить правило Нернста, дающего для отношения  $\frac{\lambda}{T_1}$  выражение:

$$\frac{\lambda}{T_1} = 9,5 \cdot \lg T_1 - 0,007 \cdot T_1,$$

тогда:

$$\lg p_2 = \frac{(9,5 \cdot \lg T_1 - 0,007 \cdot T_1) (T_2 - T_1)}{1,985 \cdot 2,303 \cdot T_2} + \lg 760.$$

Указанные формулы весьма точно передают изменение упругости пара с температурой для веществ, имеющих кривую упругости паров типа ртути. Эта кривая характеризуется медленным падением с температурой.

Так как, однако, все известные до сих пор О. В. характеризуются кривой упругости пара, значительно более быстро падающей с температурой (типа бензола, бромистого бензила и т. д.), то вычисляемые по приведенным формулам величины упругости пара значительно превосходят определенные из опыта и указывают, таким образом, лишь верхнюю границу возможной упругости пара, а следовательно, и летучести О. В.



2. Вычисление с помощью эмпирической формулы Реньо более удобно и просто. Реньо дает следующую формулу:

$$\lg p = a + b\beta^t + c\gamma^t,$$

но так как последний член выражения является только поправочным, то можно с достаточной для практики точностью пользоваться более сокращенной формулой:

$$\lg p = a + b\beta^t,$$

где  $a$  и  $b$  суть константы. Для большинства веществ  $\beta = 0,9932$ .

Для того чтобы определить константы  $a$  и  $b$ , которые различны для различных О. В., нужно определить две точки кипения О. В.  $t_1$  и  $t_2$  при давлениях  $p_1$  и  $p_2$ . Тогда, имея два уравнения с двумя неизвестными:

$$\lg p_2 = a + b \cdot 0,9932^{t_2};$$

$$\lg p_1 = a + b \cdot 0,9932^{t_1},$$

мы можем определить константы  $a$  и  $b$  для данного О. В. и затем по уравнению:

$$\lg p = a + b \cdot 0,9932^t,$$

вычислить упругость паров для любой желаемой температуры. Отклонения от величин упругости паров О. В., определенных из опыта, бывают как в ту, так и в другую сторону.

## § 7. Изменение упругости паров и летучести О. В. с изменением температуры. (Правило Гербста).

Упругость паров О. В.  $p$  обычно сильно возрастает с температурой, и именно так, что  $\lg p$  в первом приближении является функцией от  $\frac{1}{T}$ .

Уравнение такой прямой линии в общем виде будет:

$$\lg p = A + \frac{B}{273 + t},$$

где  $A$  и  $B$  — константы различные для различных О. В., определяемые из опыта (см. рис. 3).

Для ориентировки в изменении летучести О. В. в зависимости от температуры Гербст установил следующее приближенное правило: в области температур от 10 до 30°C повышение температуры на 10° вызывает увеличение летучести в два раза.

В области указанных температур, таким образом, изменению температуры на 1°C соответствует изменение летучести на 10%.

Так напр., для цианоугольного метилового эфира опытом определена летучесть при 20°C 168 300 мг/куб. м, а для 21°C 187 000 мг/куб. м. Вычисляя же из известной величины летучести при 20°C летучесть при 21°C по правилу Гербста получим 185 130 мг/куб. м. Ошибка около 1,5%. Во многих случаях ошибка оказывается значительно больше.

## § 8. Температура кипения О. В.

Температура кипения жидкости, как известно, является той температурой, при которой упругость паров жидкости делается равной атмосферному давлению.



Отсюда ясно, что точка кипения О. В. должна являться приблизительным мерилем упругости его паров, ибо чем больше упругость паров О. В., тем менее оно должно быть нагрето для того, чтобы упругость паров его, возрастающая при нагревании, сделалась бы равной атмосферному давлению.

Таким образом, между упругостью паров О. В. и температурой его кипения существует обратное соотношение.

Такое же соотношение существует, следовательно, между температурой кипения О. В. и его летучестью.

Для приближенного суждения о летучести О. В. по точке его кипения может служить таблица 6.

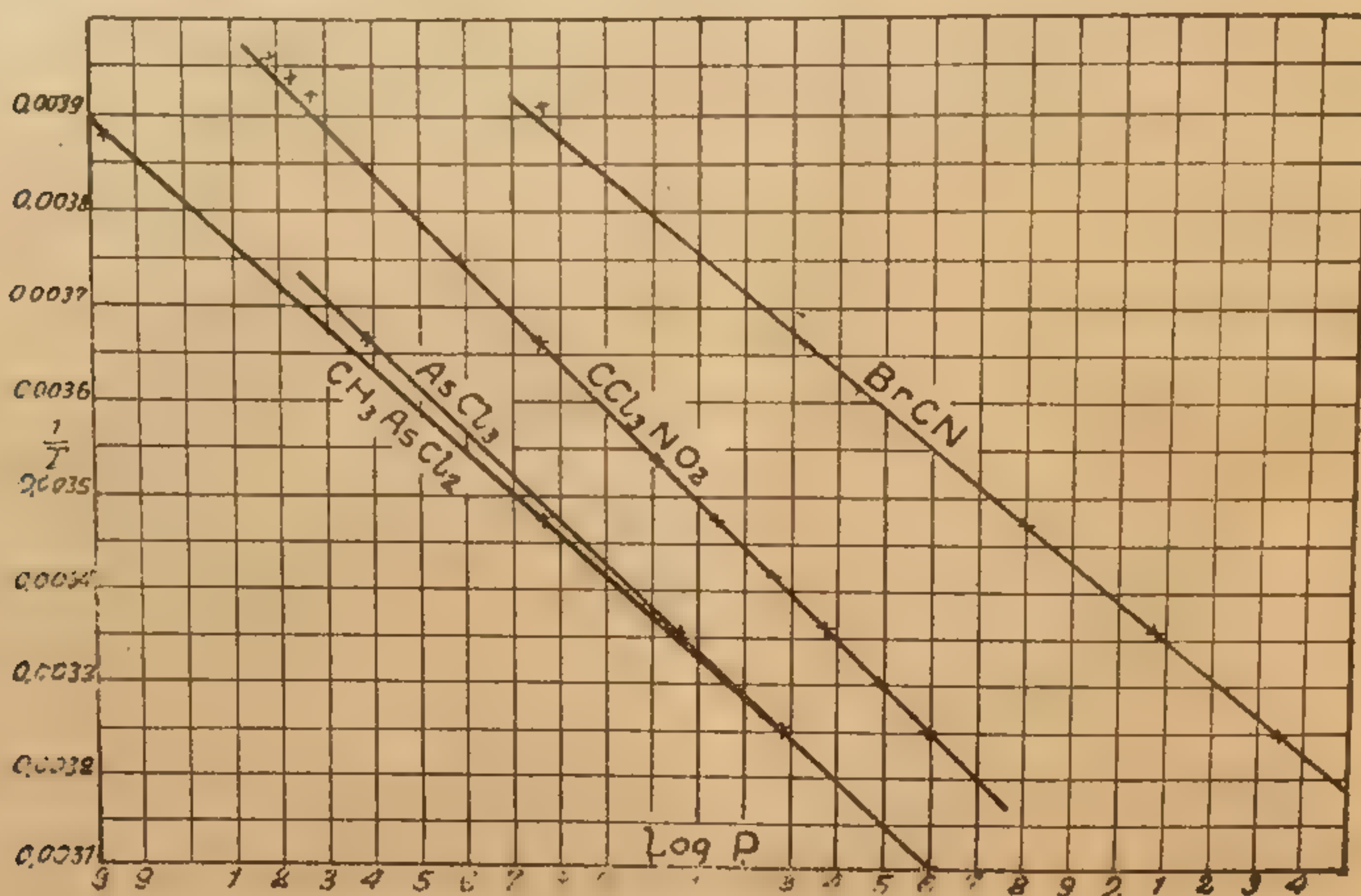


Рис. 3. Зависимость упругости паров О. В. от температуры.

ТАБЛИЦА 6.

Зависимость средней летучести О. В. от точки кипения их.

| Точка кипения<br>при 760 мм<br>t° C | Средняя лету-<br>честь при 20° C<br>мг/куб. м | Точка кипения<br>при 760 мм.<br>t° C | Средняя лету-<br>честь при 20° C<br>мг/куб. м |
|-------------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| 370                                 | 0,022   | 170                                  | 9 000   |
| 360                                 | 0,045   | 160                                  | 14 000  |
| 356                                 | 0,07  | 150                                  | 21 000  |
| 350                                 | 0,09  | 140                                  | 31 000  |
| 330                                 | 0,35  | 130                                  | 46 000  |
| 300                                 | 3   | 120                                  | 68 000  |
| 290                                 | 6   | 110                                  | 100 000                                       |
| 280                                 | 12  | 100                                  | 155 000                                       |
| 270                                 | 25  | 90                                   | 230 000                                       |
| 260                                 | 50  | 80                                   | 350 000                                       |
| 250                                 | 100   | 70                                   | 520 000                                       |
| 240                                 | 200   | 60                                   | 780 000                                       |
| 230                                 | 380   | 50                                   | 1 170 000                                     |
| 220                                 | 630   | 40                                   | 1 760 000                                     |
| 210                                 | 1 000   | 30                                   | 2 640 000                                     |
| 200                                 | 1 550   | 20                                   | 3 960 000                                     |
| 190                                 | 2 000   | 10                                   | 5 950 000                                     |
| 180                                 | 4 500   | 0                                    | 9 000 000                                     |



Рассматривая приведенную таблицу, можно установить следующие приблизительные закономерности в соотношениях между летучестью при 20°C и температурой кипения О. В.

1) В области температур кипения от 250 до 220°C понижение температуры кипения на 10°C соответствует удвоению летучести.

2) В области температур кипения ниже 220°C понижение температуры кипения на 10°C соответствует увеличению летучести в 1,5—1,6 раз.

### § 9. Скорость испарения О. В.

При разрыве химического снаряда, распылении О. В. и т. д. — часть жидкого О. В. немедленно испаряется благодаря изменению физических условий (повышение температуры, уменьшение давления и т. д.), другая же часть тотчас же или спустя некоторое время оседает на землю и непрерывно пополняет своими парами первоначально образовавшееся облако О. В., рассеивающееся благодаря воздушным течениям, и, таким образом, поддерживает создавшуюся концентрацию.

Устанавливаемая в действительности концентрация есть результат двух состязающихся скоростей:

- 1) скорости пополнения, являющейся результатом скорости испарения,
- 2) скорости рассеивания, зависящей от трудно учитываемых топографических и метеорологических условий (главнейшее из этих условий — скорость ветра).

Только тогда уносимые воздушные массы будут насыщены парами О. В., когда скорость испарения настолько велика, что за очень небольшой промежуток времени, определяемый скоростью воздушных течений, успеет произойти процесс насыщения этих масс парами О. В.

Под скоростью испарения О. В. разумеют время, потребное для испарения единицы веса О. В. (например грамма) с единицы поверхности (например кв. сантиметра).

Скорость испарения О. В. зависит от:

упругости паров или летучести О. В.,  
внешнего давления,  
температуры испаряющегося О. В.,  
формы и природы поверхности испарения,  
природы внешней среды — ее движения или покоя.

Совершенно очевидно, что, чем больше упругость паров или летучесть О. В., тем больше будет при прочих равных условиях скорость его испарения.

С другой стороны также очевидно, что, если испарение будет происходить в замкнутом пространстве (статическое испарение), то по мере насыщения этого пространства парами вещества скорость испарения будет уменьшаться. Упругость паров над жидкостью будет противодействовать стремлению молекул отделиться от поверхности жидкости, и когда пар насытит пространство, то упругость его такова, что дальнейшее испарение жидкости прекратится. Все это легко объяснимо на основе кинетической теории строения вещества.

Дальтон (3) выразил указанную выше зависимость в виде уравнения:

$$v = \frac{C \cdot S}{H} (P - p),$$

где

$v$  — вес вещества, испаряющегося в единицу времени,

$P$  — упругость насыщенного пара при данной температуре испаряющейся жидкости,



$p$  — упругость пара испаряющегося вещества в окружающей среде,

$H$  — барометрическое давление,

$S$  — поверхность сосуда, из которого производится испарение.

$C$  — коэффициент, зависящий от природы вещества.

Влияние температуры испаряющейся жидкости на скорость испарения находит свое отражение в величине:

$$P = f(t).$$

Однако, этот фактор является переменным в процессе испарения. Если теплота, необходимая для процесса парообразования, не сообщается испаряющемуся веществу извне, то теплота эта заимствуется у самого испаряющегося тела и оно охлаждается.

Чем больше, следовательно, теплота испарения свободно испаряющегося О. В., тем более значительно понижение температуры и тем меньше скорость испарения О. В. при прочих равных условиях.

ТАБЛИЦА 7.

Средние величины теплот испарения некоторых О. В.  
(в калориях на грамм).

|                            |    |                             |     |
|----------------------------|----|-----------------------------|-----|
| Хлорпикрин. . . . .        | 50 | Бромбензилцианид . . . . .  | 59  |
| Дифенилхлорарсин . . . . . | 56 | Хлорацетофенон . . . . .    | 89  |
| Льюисит . . . . .          | 58 | Синильная кислота . . . . . | 211 |

Ряд исследователей, производивших свои исследования после Дальтона, производили их также над скоростью испарения воды и предложили ряд новых формул, где так же, как и в формуле Дальтона,

$$v = f(P - p).$$

Исследований над скоростью испарения органических жидкостей почти совершенно не производилось. Вместе с тем скорость испарения воды сильно меняется в зависимости от парциального давления паров воды в воздухе (абсолютная влажность), подверженного быстрым и нерегулярным изменениям. Эта влажность не всегда достаточно точно измерялась в производившихся опытах. При измерении же скорости испарения других жидкостей, а не воды, не приходится, очевидно, считаться с содержанием паров этих жидкостей в воздухе до момента начала исследования над скоростью испарения. Поэтому перенос данных, полученных над испарением воды, на другие жидкости, должен производиться очень критически с внесением значительных поправок, что и подтвердилось опытом.

Необходимо, однако, указать на опыты Стефана (6), подтвержденные опытами Винкельмана (7), которые показали, что количество пара, образующееся за данное время, во многих случаях пропорционально не самой величине поверхности жидкости, как обыкновенно полагают, но ее линейным размерам.

Если, напр., поверхность представляет собою круг, то скорость испарения пропорциональна радиусу круга, а не его площади.

Стефан показал также, что испарение в средних частях поверхности жидкости происходит быстрее, чем у ее краев.

Вообще, как показали опыты Фризиани, скорость испарения жидкостей различна из равновеликих сосудов различных правильных геометрических форм.

Вопрос о влиянии формы поверхности испарения на скорость испарения, представляющий большой интерес и с точки зрения военно-химической практики, является в литературе неразрешенным и продолжает исследоваться (8—10).

Рядом исследователей показано также, что испарение происходит быстрее со смоченной поверхности, впитывающей жидкость (например: земли, пропускной бумаги), чем со свободной поверхности. Однако и тут соотношения выведены также только для воды.

Весьма большое влияние на скорость испарения О. В. в условиях их применения, т. е. в открытом пространстве, оказывает скорость тока воздуха (скорость ветра). Законы испарения в этих условиях (динамическое испарение) изучены весьма недостаточно.

Работы, произведенные Нине в Эджевудском арсенале (5), подтвердили закономерность, выведенную Де Нееп (11), что количество жидкости, выра-



женное в грамм-молекулах, испаряющееся в час с данной поверхности, может быть выражено формулой:

$$M = (0,1 + 0,10 W) \cdot P,$$

где

$M$  — вес, выраженный в грамм-молекулах,

$W$  — скорость ветра в милях в час,

$P$  — упругость паров жидкости в мм ртуты при данной температуре жидкости.

Таким образом, отношение  $\frac{M}{P}$  является линейной функцией скорости ветра.

На рис. 4 нанесена прямая линия, выражающая указанную выше зависимость, а также точки, полученные из опыта для различных органических

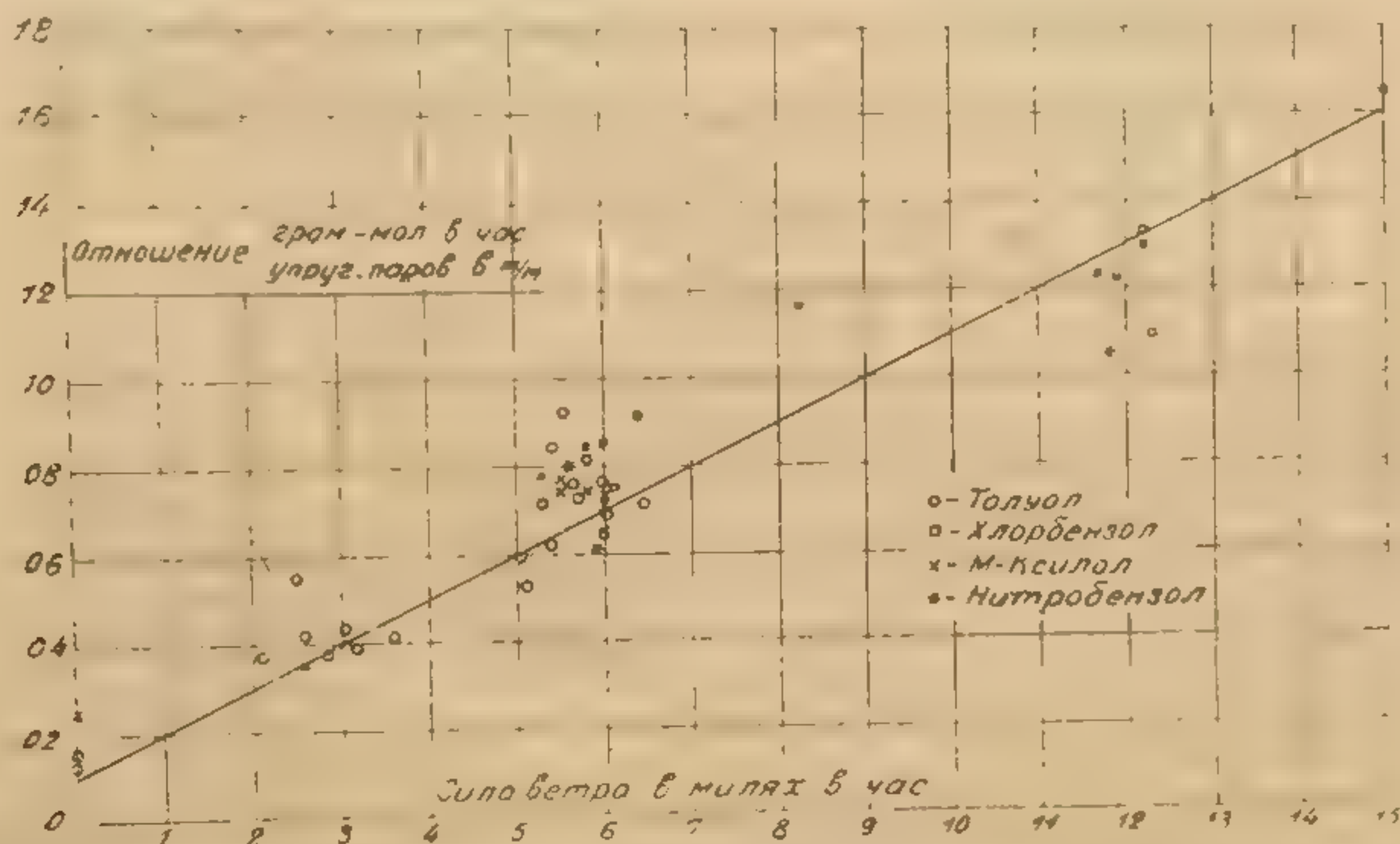


Рис. 4. Зависимость скорости испарения органических жидкостей от силы ветра.

жидкостей. Как видно из этого рисунка, совпадение довольно близкое (ошибка 10,72%).

Указанные опыты Эджевудского арсенала производились в большой изолированной аэродинамической трубе длиной около 60 англ. футов и с поверхностью сечения 6 кв. фут. Ток воздуха создавался вентиляторами, приводимыми в движение от 4 моторов по 20 HP. Скорость тока воздуха могла быть достигнута до 40 миль в час и измерялась анемометрами, при чем постоянство скорости тока достигалось в пределах 1% м. в час. Ток воздуха имел разбег в 250 фут., прежде чем достигал подвергавшейся испарению жидкости. Жидкость испарялась из медного сосуда 59,06 см в диаметре и 1 см глубиной. Жидкость все время накачивалась в этот сосуд таким образом, что переливалась через край сосуда в другой сосуд, не подвергавшийся действию ветра, и оттуда снова перекачивалась в сосуд для испарения и т. д. Происходившее таким образом непрерывное переливание обеспечивало соприкосновение всей поверхности жидкости с током воздуха во все время опыта.

Для испарения брались чистые и химически индивидуальные жидкости. Во время опыта измерялась температура жидкости, при чем для подсчета упругости паров бралась средняя величина. Температура воздуха, измерявшаяся также во время опыта, менялась лишь незначительно.

Кроме всего вышеуказанного, на скорость испарения О. В., если они по тем или иным условиям применения разбрызганы на капли очень маленькой



величины (меньше  $10^{-5}$  см), оказывает величина поверхностного натяжения О. В. и радиус капель). <sup>1)</sup>

Причина этого заключается в том, что упругость пара  $P_1$  на поверхности таких капелек больше величины нормальной упругости пара  $P$ , как это следует из формулы Томсона (12):

$$P_1 = P + \frac{\sigma \cdot d}{(D - d) \cdot r},$$

где:

- $D$  — удельный вес жидкости,
- $d$  — плотность пара жидкости относительно воды,
- $r$  — радиус капельки,
- $\sigma$  — поверхностное натяжение.

ТАБЛИЦА 8.

Величины поверхностного натяжения О. В.  
(в динах на сантиметр).

|   |       |
|---|-------|
| Фосген . . . . .                            | 34,6  |
| Метилловый эфир цианугольной к-ты . . . . . | 41,3  |
| Дифосген . . . . .                          | 40,5  |
| Этилдихлорарсин . . . . .                   | 47,9  |
| Фенилкарбиламинхлорид . . . . .             | 52,2  |
| Иприт . . . . .                             | 58,1  |
| Бромистый ксилит (технич. смесь) . . . . .  | 48—50 |

Вопрос о том, является ли величина скорости испарения данного О. В. достаточной для создания боевых концентраций в расчете лишь на парообразование, может быть окончательно решен лишь на основе полевых испытаний О. В., поскольку требуется сопоставление ряда сложных и теоретически трудно учитываемых фактов.

Грубо-ориентировочно можно принять, что для введения О. В. в атмосферу в виде пара оно должно обладать низкой температурой кипения, во всяком случае, не превышающей  $120^\circ\text{C}$ . Такие О. В. обладают значительной скоростью испарения при средних температурных условиях поля боя. Для О. В. с точкой кипения от  $120$  до  $180^\circ\text{C}$  достаточная скорость испарения может быть достигнута лишь при благоприятных обстоятельствах. Наконец, О. В., имеющие точку кипения выше  $180^\circ\text{C}$ , не могут применяться совсем в расчете на действие в парообразном состоянии, и могут применяться для заражения местности, если удовлетворяют необходимым условиям или в аэрозольном состоянии.

### § 10. Персистентность О. В.

Когда приходится решать вопрос не о концентрациях, создаваемых О. В. в воздухе, а о продолжительности времени, в течение которого О. В., освобожденное от оболочки и помещенное тем или иным образом на местность, будет проявлять свое действие, то значительно удобнее пользоваться не величиной скорости испарения О. В. ( $C$ ), а обратной величиной, называемой персистентностью О. В. ( $S$ ).

$$S = \frac{1}{C}.$$

Под персистентностью О. В. разумеют, таким образом, продолжительность времени, в течение которого О. В., находящееся на местности, будет сохранять свое действие (физическую стойкость). <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Для данного метода разбрызгивания величина капель жидкости зависит также от поверхностного натяжения, увеличиваясь с уменьшением последнего.

<sup>2)</sup> Стойкость О. В. на местности зависит, разумеется, не только от физических причин. Большое значение имеет также разложение О. В. на местности под влиянием химических причин, но об этом см. далее.



Для составления таблицы сравнительной персистентности О. В. Лейтнер (13) принял за единицу сравнения персистентность воды при 15°C, т. е. величину, обратную скорости ее испарения при этой температуре. Для вычисления персистентности О. В., по сравнению с персистентностью воды, он воспользовался рядом закономерностей, установленных Лангмюром, и установил следующую формулу:

$$S = \frac{C_1}{C} = \frac{P_1}{P} \sqrt{\frac{M_1 T}{M T_1}}$$

где

- $S$  — персистентность О. В.  
 $C_1$  — скорость испарения воды при 15°C,  
 $C$  — скорость испарения данного О. В. при абсолютной температуре  $T$ ,  
 $P_1$  — упругость пара воды при 15°C,  
 $P$  — упругость пара данного О. В. при температуре  $T_1$ ,  
 $M$  — молекулярный вес О. В.,  
 $M_1$  — молекулярный вес воды,  
 $T$  — абсолютная температура воздуха,  
 $T_1$  — абсолютная температура, соответствующая 15°C.

Составленная Лейтнером таблица может служить ценным ориентировочным средством, хотя и нуждается в проверке.

ТАБЛИЦА 9.  
Персистентность некоторых О. В.

| О. В.                       | Темпер.<br>С° | - 10  | - 5   | 0     | 5     | 10   | 15                 | 20   | 25   | 30   |
|-----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|------|--------------------|------|------|------|
| Бромбензил-<br>цианид . . . | тверд.        | 6 930 | 4 110 | 2 490 | 1 530 | 960  | 610                | 395  | 260  | 173  |
|                             | жидк.         | 2 720 | 1 830 | 1 250 | 860   | 600  | 427                | 307  | 222  | 163  |
| Иприт . . .                 | тверд.        | 2 400 | 1 210 | 630   | 333   | 181  | плавится при 13,9° |      |      |      |
|                             | жидк.         | 1 162 | 690   | 418   | 258   | 162  | 103                | 67   | 44   | 29   |
| Льюисит . . .               | жидк.         | 96,0  | 63,1  | 42,1  | 28,5  | 19,6 | 13,6               | 9,6  | 6,9  | 5,0  |
| Хлорпикрин . .              | жидк.         | 1,36  | 0,98  | 0,72  | 0,54  | 0,4  | 0,3                | 0,23 | 0,18 | 0,14 |
| Фосген . . .                | жидк.         | 0,014 | 0,012 | 0,010 | 0,008 |      | кипит при 8,02°C   |      |      |      |

В таблице приведены значения персистентности жидких бромбензилцианида и иприта, также и для температур значительно ниже их нормальной точки плавления (бромбензилцианид плавится при 29°C), так как эти О. В., особенно первое из них, обладают ясно выраженной способностью к переохлаждению, т. е. остаются жидкими и при охлаждении ниже их точек затвердевания. Кроме того, технические продукты, благодаря присутствию в них примесей, затвердевают при значительно более низких температурах, чем химически чистые.

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих пользование таблицей.

Из таблицы видно, напр., что иприт при 15°C имеет персистентность равную 103 единицам. Это значит, что иприт испаряется с поверхности земли в промежуток времени, в 103 раза более продолжительный, чем вода при той же температуре, если, разумеется, оба взяты в том же количестве и при одинаковых условиях.

Таблица дает также возможность сравнивать персистентность различных О. В.

Сравним, наприм., персистентность иприта и льюисита при 25°C —  $\frac{44}{6,9} = 6,3$ . Значит, при 25°C (летом) иприт будет в 6,3 раза дольше держаться на местности, чем льюисит.



Надо иметь в виду, однако, что такого рода расчеты носят теоретический характер. Практически приходится учитывать весьма большое количество входящих обстоятельств.

## § 11. Стабильность газового и парового облака.

Понятия скорости испарения и персистентности О. В. выяснили нам условия физической устойчивости О. В., переходящего из жидкого или твердого состояния в парообразное и образующего газовое или паровое облако.

Перейдем теперь к выяснению условий стабильности самого облака, т. е. к основным причинам, влияющим, в условиях применения О. В., на падение концентрации в отравленном объеме воздуха.

К числу основных причин принадлежат:

1) механическое перемешивание отравленного объема воздуха с неотравленным под влиянием перемешивающих сил ветра;

2) перемешивание ниже расположенных слоев отравленного воздуха с расположенными выше (явление конвекции);

3) процесс диффузии О. В. из объема, где концентрация О. В. больше, в объем, где концентрация О. В. меньше.

Теоретический учет возможен лишь для второго и третьего из указанных условий.

Явление конвекции характеризуется взаимным перемещением нижнего слоя с меньшей плотностью с верхним слоем, обладающим большей плотностью.

Предположим сначала, что парообразное или газообразное О. В., смешивающееся с воздухом, имеет ту же температуру, что и воздух. В таком случае для плотности смеси О. В. с воздухом будем иметь:

$$d_1 = \frac{Vd_0 + vd}{V + v},$$

где

$d_1$  — плотность смеси О. В. с воздухом,

$d_0$  — плотность воздуха,

$d$  — плотность О. В. в газообразном или парообразном состоянии,

$V$  — объем воздуха, входящего в смесь,

$v$  — объем газа или пара О. В., входящего в смесь.

Деля наше выражение на  $d_0$ , получим относительную плотность смеси О. В. с воздухом ( $D_1$ ):

$$D_1 = \frac{d_1}{d_0} = \frac{V + v\Delta}{V + v},$$

где  $\Delta$  — относительная плотность О. В. в газообразном или парообразном состоянии. Замечая, что  $\frac{v}{V + v} = c$ , где  $c$  — объемная концентрация О. В., имеем:

$$D_1 = 1 + c(\Delta - 1).$$

Из этого выражения видно, что относительная плотность газового облака зависит от относительной плотности О. В. в парообразном или газообразном состоянии. На основании этого выражения можно заранее сказать, что те О. В., относительная плотность которых  $< 1$ , не могут образовать сколько-нибудь стабильного облака благодаря явлению конвекции, имеющему место даже при очень незначительной разности в плотностях между чистым воздухом и отравленным.



Рассмотрим примеры с окисью углерода и синильной кислотой.

Относительная плотность веществ в газообразном или парообразном состоянии ( $\Delta$ ), по приведенному выше, равняется

$$\Delta = \frac{M}{28,9}$$

Для окиси углерода (CO) имеем:

$$\Delta = \frac{28}{28,9} = 0,97.$$

Для синильной кислоты  $\Delta = 0,93$ <sup>1)</sup>.

Отсюда для окиси углерода:

$$D_1 = 1 + C(0,93 - 1) = < 1,$$

для синильной кислоты также.

Таким образом ясно, что относительная плотность воздуха, отравленного синильной кислотой и окисью углерода, независимо от их концентрации, будет всегда меньше относительной плотности вышележащего неотравленного воздуха. Облако будет подниматься вверх, быстро рассеиваясь в пространстве.

Из формулы относительной плотности отравленного объема воздуха ясно также, что если  $\Delta > 1$ , то плотность газового или парового облака О. В. увеличивается с увеличением объемной концентрации О. В. в воздухе (C).

В приведенном выше рассуждении мы игнорировали термические условия, сопровождающие образование облака. Однако, эти условия могут существенно влиять на стабильность облака. Чем выше температура облака, тем меньше его плотность и, следовательно, стабильность.

В термический баланс явлений, происходящих при образовании облака, существенной частью входит скрытая теплота испарения О. В., т. е. то количество теплоты, которое отнимает О. В. у окружающего воздуха для перехода в парообразное состояние. Этот фактор действует, таким образом, в сторону охлаждения облака, т. е. в сторону увеличения его стабильности.

Следует, однако, учесть, что скрытая теплота парообразования жидкости уменьшается с повышением температуры.

В случае создания парового облака О. В. стрельбой химическими снарядами, температура О. В. может повыситься на несколько десятков градусов. Это понятно, если учесть, что снаряд, двигаясь через воздушную среду, значительно нагревается и благодаря большой теплопроводности его стенок передает эту теплоту О. В.

Кроме того, следует иметь в виду, что выделяющееся при взрыве значительное количество теплоты повышает температуру окружающего воздуха.

Все эти обстоятельства значительно понижают влияние скрытой теплоты испарения О. В. на температуру парового облака при стрельбе химическими снарядами.

Фактор этот сохраняет, однако, все свое значение при газопуске.

Что же касается влияния фактора диффузии О. В., то этот фактор можно считать практически не имеющим значения, хотя коэффициенты диффузии О. В. почти совершенно не определены.

Эти данные имеются лишь для диффузии в воздух хлора при 15°C 0,123 и для фосгена 0,099.

Каковы бы ни были эти коэффициенты, существенным здесь является следующее положение, известное из физики. Время, необходимое для уменьшения концентрации облака газа или пара путем диффузии, в два раза пропорционально квадрату первоначальной толщины облака. Так как на практике приходится иметь дело с облаком значительной толщины, то явлением диффузии в вопросе о стабильности газового или парового облака можно пренебречь.

<sup>1)</sup> Таблицу относительных плотностей других О. В. в парообразном состоянии см. в конце книги.



## ГЛАВА II.

### Аэрозольное состояние О. В.

#### \* § 12. Сущность аэрозольного состояния.

Аэрозоли являются коллоидными системами, в которых дисперсионной средой является воздух.

Диспергированная же фаза может быть твердой, тогда говорят о дымах, или жидкой, тогда говорят о туманах.

Область, характеризующая величину частиц в аэрозолях, лежит между  $10^{-2}$  или  $10^{-7}$  см в поперечнике.

Вышеуказанное деление аэрозольных систем на дымы и туманы по агрегатному состоянию дисперсионной фазы в наибольшей степени отвечает нашему обычному представлению об этих системах.

Однако в литературе встречается и другое деление. Дымами называют аэрозольные системы с величиной диспергированных частиц порядка  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см в поперечнике, а туманами — системы с диаметром частиц порядка от  $10^{-3}$  до  $10^{-5}$  см.

По существу такое деление более целесообразно, так как различие в агрегатном состоянии диспергированных частиц не имеет очень заметного влияния на поведение и характерные особенности аэрозольных систем. Величина же частиц весьма сказывается на поведении аэрозольной системы и поэтому деление аэрозольных систем по величине частиц способствует более четкой классификации характерных особенностей этих систем.

В практике военно-химического дела имеют значение аэрозольные системы с величиной частиц, не превышающей  $10^{-3}$  см в поперечнике.

#### § 13. Значение аэрозолей в военно-химическом деле.

Изложенное в главе I показывает, что круг О. В., могущих быть примененными в расчете лишь на парообразование, довольно ограничен, ибо в полевых условиях для достижения боевой концентрации они должны обладать весьма значительной скоростью испарения, т. е. большой летучестью и, следовательно, низкой температурой кипения.

Естественная попытка увеличить круг ядов, могущих быть примененными в качестве О. В., привела к стремлению вводить в атмосферу большее количество О. В., чем это допускается величиной их летучести. Это оказалось возможным путем применения О. В. в аэрозольном состоянии.

В этом случае величина летучести О. В. уже не имеет самостоятельного значения. Величина концентрации, которой можно достичь, применяя О. В. в аэрозольном состоянии, подчинена совершенно иным законам.

Отсюда следует, что твердые вещества, обладающие в большинстве случаев весьма низкой летучестью, могут быть применены в качестве О. В. только в дымообразном состоянии.

Дымообразное состояние О. В. имеет совершенно исключительное значение, когда речь идет о применении О. В. раздражающе действующих на слизистые оболочки.

Мельчайшие диспергированные твердые частицы, независимо от их токсических свойств, уже в силу своей физической природы обладают некоторым раздражающим действием. Поэтому, как правило, боевые концентрации твердых О. В. в аэрозольном состоянии значительно ниже соответствующей концентрации жидких О. В., в чем легко убедиться из следующего сопоставления.



ТАБЛИЦА 10.

Сравнительная оценка боевых концентраций жидких и твердых О. В.

| Твердые О. В.          | Концентрация<br>мг/куб. м | Жидкие О. В.           | Концентрация<br>мг/куб. м |
|------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| Адамсит . . . . .      | 4,0                       | Бромацетон . . . . .   | 100,0                     |
| Дифенилхлорарсин . . . | 1,0                       | Бромистый бензил . . . | 38 0                      |
| Хлорацетофенон . . . . | 0,3                       | Хлорпикрин . . . . .   | 19,0                      |
| Дифенилцианарсин . . . | 0,1                       | Бромистый ксилит . . . | 15,0                      |

Неменьшее значение имеет применение жидких О. В. в туманообразном состоянии, поскольку известно весьма значительное количество жидких веществ, весьма ценных по своим токсическим свойствам, но не обладающих достаточной летучестью.

Наконец — и это самое ценное качество аэрозольных систем с военно-химической точки зрения — в отличие от паров и газов, которые быстро диффундируют и поэтому достаточно хорошо фильтруются при прохождении через респираторную коробку противогаза, содержащую активированный уголь, диспергированные частицы, диффундируя значительно медленнее, не могут быть отфильтрованы указанным выше путем. Для задерживания этих частиц требуются специальные фильтры, что усложняет и удорожает конструкцию противогаза, увеличивает его сопротивление дыханию и, в конце концов, не всегда гарантирует надежную фильтрацию частиц при высоких концентрациях и длительности действия О. В. в аэрозольном состоянии.

Аэрозольные системы обладают еще одним качеством, используемым в военно-химическом деле. Обладая малой светопроницаемостью, они служат для целей маскировки. При этом они могут и не обладать токсическими свойствами (так называемые маскирующие или нейтральные аэрозоли).

#### § 14. Условия возможности применения аэрозолей для боевых целей.

Подобно тому как в гл. I выяснялись условия возможности применения О. В. в парообразном состоянии, необходимо теперь выяснить эти условия и для аэрозольного состояния.

Условия эти значительно сложнее и гораздо менее определены, так как детальное и всестороннее изучение аэрозольных систем относится лишь к последнему времени. Общие же законы коллоидного состояния хотя и могут быть применены к аэрозольным системам, но нуждаются по отношению к последним в специфических, при том иногда очень существенных, поправках. Наконец, эти законы аэрозольного состояния должны быть перенесены в область применения химических средств борьбы. В этом направлении сосредоточены главные усилия военно-химической мысли за послевоенный период.

Для боевого применения вещества в аэрозольном состоянии необходимо очевидно решить следующие задачи:

1) найти метод и условия переведения вещества в аэрозольное состояние, отвечающее возможностям военной техники;

2) создать в этих условиях такую концентрацию и степень дисперсности частиц, которые обеспечивали бы достижение поставленной задачи (создание боевой концентрации или необходимой затемняющей способности);

3) поддержать эту концентрацию и степень дисперсности на возможно длительный период времени.

Ниже мы рассмотрим те основные свойства аэрозольных систем, которые выяснят условия решения указанных задач.



## § 15. Методы образования аэрозолей.

Методы образования аэрозолей, так же как и гидрозолой, разделяются на:

Дисперсионные процессы.

Конденсационные процессы.

### Дисперсионные процессы.

Твердое вещество может быть переведено в аэрозольное состояние путем тонкого распыления его раствора в летучем растворителе. Растворитель быстро испаряется, а растворенное в нем вещество выделяется в виде мельчайших твердых частиц.

Подобный метод применялся, например, в германских снарядах „Зеленый крест 2“, которые были наполнены 20% раствором дифенилхлорарсина в фосгене. При распылении фосген испарялся, а дифенилхлорарсин давал дым.

Одним из наиболее удобных и наиболее употребительных в военно-химической практике методов образования аэрозолей является распыление взрывом. При детонации громадное количество энергии прилагается к веществу сравнительно однообразно и практически мгновенно. Сила взрыва разбрасывает частички и мешает им соединиться. Вещество, подверженное толчку сжатой газовой волны громадной скорости, разносится во все стороны в виде мельчайших частичек, несущихся с большой быстротой. Работа взрыва идет таким образом на преодоление сил сцепления и придание частицам начальной скорости. Количество работы, которое надо затратить для преодоления сил сцепления, прямо пропорционально величине новообразующейся поверхности.

Во время войны вещества, подобные, например, дифенилхлорарсину, помещались в снаряд, начиненный взрывчатым веществом, или смешивались с последним. При разрыве снаряда образовывался аэрозоль О. В.

Значительно более легко удастся распыление жидкостей вследствие их относительно малой плотности.

Каким бы способом ни производилось распыление жидкости, степень получаемой дисперсности зависит от энергии диспергирования (напр., сила взрыва), вязкости жидкости и ее поверхностного натяжения.

Чем больше вязкость жидкости и величина ее поверхностного натяжения, тем большая, очевидно, энергия диспергирования должна быть употреблена для получения определенной степени дисперсности, при прочих равных условиях.

Если, пользуясь определенной энергией диспергирования, желательно повысить степень дисперсности жидкости, то можно прибегнуть к повышению температуры, вызывающему уменьшение вязкости, или к прибавке, когда это возможно, жидкостей, обладающих меньшей вязкостью.

ТАБЛИЦА 11.

Величина вязкости О. В. при температуре около 20° С  
(вязкость воды при 0° = 1).

|  |      |                                 |      |
|--|------|---------------------------------|------|
| Метилловый эфир цианугольной кислоты . . . . . | 0,34 | Дифосген . . . . .              | 0,75 |
| Дихлорметилловый эфир . . . . .                | 0,56 | Дибромметилловый эфир . . . . . | 1,1  |
| Метилдихлорарсин . . . . .                     | 0,75 | Иприт . . . . .                 | 2,6  |

Хорошее распыление при достаточной энергии дисперсии дают следующие О. В.: дифосген, хлористый фенилкарбиламин, смесь хлорпикрина (75%) и дифосгена (25%), этилдихлорарсина и дихлорметилового эфира. Величина получающихся при распылении взрывом частиц  $10^{-4}$  см. Частичное распыление дают бромацетон и иприт.



## Конденсационные процессы.

Конденсационные процессы образования аэрозолей, равно как и гидрозолей, отличаются, как известно, от дисперсионных тем, что первые совершаются с отнятием энергии, а вторые с ее притоком.

Различают три основных случая конденсационных процессов образования аэрозолей.

1. При поверхностном охлаждении.
2. При объемном охлаждении.
3. При химическом взаимодействии в газообразной фазе.

### 1. Поверхностное охлаждение.

Газ (или пар) может быть подвергнут местному охлаждению соприкосновением с холодной поверхностью, будь то другая масса газа, жидкость или твердое тело. Величина такого поверхностного охлаждения зависит от скорости, с которой весь объем пара или газа придет в соприкосновение с охлаждающей поверхностью, при чем это обычно сравнительно медленный процесс. Лишь при очень большой скорости охлаждения наступит образование аэрозоля. А это бывает тогда, когда охлаждающейся поверхностью является холодная масса другого газа. Так, напр., природные туманы образуются при смешении теплого влажного воздуха с другой массой холодного воздуха.

В этом процессе образования аэрозолей характерно то, что образование аэрозолей происходит благодаря пересыщенности парами, сначала лишь на поверхности соприкосновения с охлаждающей поверхностью, а потом по всему объему.

Следует заметить, что механизм конденсационных процессов, происходящих при поверхностном охлаждении, весьма мало изучен.

В военно-химической практике с этим случаем образования аэрозолей мы сталкиваемся при горении дымовых шашек. Образующиеся при горении шашки сильно нагретые пары, соприкасаясь с массой холодного воздуха, охлаждаются и, конденсируясь, образуют частицы дыма.

Довольно часто приходится наблюдать (напр., в камерах для окуривания) образование туманов, когда концентрация О. В. не достигла еще величины летучести данного О. В. Очевидно, что в этих случаях мы имеем дело с поверхностной конденсацией.

### 2. Объемное охлаждение.

Охлаждение газа или пара по всему объему лучше всего достигается в процессе адиабатического расширения. Однако, пар можно охладить до сильно пересыщенного состояния и не вызвать образования тумана или дыма. Так, водяной пар может быть пересыщен в 4 раза по сравнению с нормальной величиной насыщения, а тумана все же не образуется.

Для образования аэрозоля при объемном охлаждении требуется присутствие в воздухе конденсационных зародышей, какими могут являться частицы пыли разного рода, дымовые частички, гигроскопические и растворимые в веществе аэрозоля частички, комплексные газовые ионы.

Общая причина возможности существования сильно пересыщенного состояния без образования тумана (в отсутствии конденсационных зародышей) заключается в том, что вообще в гомогенной системе появляется сопротивление выделению другого состояния и это выделение не происходит там, где, теоретически говоря, оно должно бы наступить.



Хорошо известно, что часто, чтобы вызвать кристаллизацию в пересыщенном растворе, нужно ввести зародыш в виде кристаллика вещества, после чего кристаллизация начинается сама собой. При этом, в зависимости от условий кристаллизации, можно как известно, получить кристаллы крупные или мелкие. Крупные кристаллы образуются при медленной кристаллизации, мелкие — при более быстрой.

Совершенно аналогичное явление мы имеем при образовании туманов объемной конденсацией с той только разницей, что здесь требуется присутствие указанных выше специфических зародышей.

Остановимся кратко на их роли. Как ясно из формулы Томсона, приведенной выше насыщенный для плоской поверхности пар окажется ненасыщенным для малых капелек, которые испарятся тотчас же, если бы они даже и образовались.

Капля, имеющая уже заметные размеры, в дальнейшем растет все легче (величина  $P_1$  стремится к величине  $P$ ). Поэтому, если очень маленькая капелька прилипнет к пылинке, частичке дыма и т. д., то она будет обладать сразу уже не очень маленьким радиусом кривизны.

Такую же роль, хотя и по другой причине, могут играть электрические заряды, так как заряд, распределяющийся на поверхности капельки, благодаря взаимному отталкиванию одноименно заряженных частей поверхности, стремится увеличить ее и, следовательно, уменьшает поверхностное натяжение жидкости ( $\sigma$ ).

Наконец, как было сказано, конденсационными зародышами могут служить посторонние вещества, способные растворяться в веществе аэрозоля. Это объясняется тем, что, как известно, упругость пара над раствором меньше, чем над растворителем. Капельки раствора при том же радиусе кривизны могут образоваться при меньшей упругости пара, чем капельки растворяющей жидкости. Можно даже подобрать такую концентрацию раствора, чтобы понижение упругости пара, вследствие растворения, как раз уравновешивало повышение упругости пара, вследствие выпуклой формы поверхности капли. Ясно поэтому, что частички, которые могут растворяться в жидкости, облегчают образование аэрозоли.

Весьма характерный случай, иллюстрирующий механизм объемной конденсации, мы имеем в поднимающихся потоках воздуха, которые переходят при этом в область уменьшенного давления, расширяются и охлаждаются вместе с водяным паром. На некоторой высоте пар становится насыщающим пространство; с этого момента должно бы начаться образование облака тумана; но если число зародышей недостаточно, пар пересыщается и облако не образуется. Вводя в эти слои воздуха большое количество пыли, дыма или еще лучше — электрически заряженного песка, можно вызвать образование облака во время засухи. Этим объясняется, между прочим, и тот факт, что после сильной артиллерийской стрельбы весьма часто идут дожди.

Теоретически мыслимо создание на этой основе больших облаков тумана, способных скрыть от воздушного наблюдения большие промышленные центры. Образование таких туманов облегчается тем, что в воздухе в больших промышленных центрах всегда есть большое число всякого рода конденсационных зародышей.

Со случаем образования водяного тумана в военно-химической практике мы встречаемся при газопуске хлора. Выпускаемый газ при расширении вызывает охлаждение окружающего воздуха и происходит образование тумана. Такое образование тумана делается возможным только благодаря присутствию конденсационных зародышей. Такими зародышами являются частично ионы самого хлора, частично кристаллики гидратов хлора  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , образующихся при взаимодействии хлора с влагой воздуха (18). Образование этого тумана имеет большое значение при газопуске окрашенных газов, так как маскирует их цвет.

Все сказанное об объемной конденсации относится не только к парам, которые способны сгущаться в жидкость, но и к таким парам, которые переходят в твердое состояние и значит образуют дым. Только в этом случае перенасыщение может более легко прекратиться, так как собственная способность к образованию конденсационных зародышей бывает более значительна у твердых тел.

Образование аэрозолей при разрыве химических снарядов весьма часто есть не только механический дисперсионный процесс, но и процесс конденсации, особенно тогда, когда к О. В. примешиваются дымообразующие вещества, которые между прочим играют также роль зародышей для конденсации пересыщенных под влиянием быстрого охлаждения паров О. В.



### 3. Химическое взаимодействие в газообразной среде.

Этот процесс является частным случаем конденсационного процесса, происходящего при объемном охлаждении.

Если пар одного вещества химически реагирует с паром другого при смешении, то образуется третье вещество, которое может быть твердым, жидким или газообразным и обычно по своим физическим и химическим свойствам будет резко отличаться от реагировавших компонентов. Вообще говоря, продукт реакции будет иметь гораздо более низкую упругость паров, чем первоначальные компоненты, так что вновь образующаяся смесь продукта реакции с газообразной средой будет пересыщена и часть продукта конденсируется в дым или туман.

Степень пересыщения конечного продукта определяется первоначальной концентрацией реагировавших газов или паров и упругостью паров получающегося соединения.

Характер получающегося аэрозоля зависит от метода конденсации, а именно — могут ли реагирующие пары или газы быть вполне смешаны до начала реакции или нет. Напр., если реакция происходит лишь под влиянием света (фотохимические реакции), то, очевидно, пары или газы могут быть вполне смешаны до реакции и потому реакция произойдет сразу по всему объему, благодаря чему при этом получают совершенно однородные аэрозоли (напр.,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  — аэрозоль серы).

Когда же, напротив, газы реагируют немедленно при соприкосновении (напр.,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ ), тогда образование и осаждение продукта реакции происходит лишь на поверхности контакта и распространяется только на успевшие смешаться объемы реагирующих паров или газов. Эта форма конденсации неизбежно ведет к образованию аэрозоля более низкой и менее равномерной степени дисперсии.

Степень получаемой дисперсности в сильной степени зависит от концентрации реагирующих паров или газов. Чем ниже эта концентрация, тем больше первоначальная степень дисперсности.

Конденсация часто бывает последней и менее очевидной стадией более сложных физических процессов.

Сюда относятся, например, явления образования аэрозолей при пропускании воздуха через нагретые твердые или жидкие тела, обладающие небольшой летучестью.

В этом случае воздух нагревается и насыщается парами вещества при температуре соприкосновения. Когда воздух выходит из горячей зоны и быстро охлаждается, образуется аэрозоль.

Такие вещества, как антрацен, ацетанилид, дифениламин, ортофталевая кислота и др., образуют по этому способу высоко дисперсные дымы.

Сюда же относятся процессы образования аэрозолей при помощи гидролиза, весьма часто применяемые в военно-химическом деле для создания маскирующих дымов.

Вещества, способные легко подвергаться гидролизу, как напр., хлорное олово  $\text{SnCl}_4$ , четыреххлористый кремний  $\text{SiCl}_4$ , хлористый мышьяк  $\text{AsCl}_3$ , другие хлорангидриды и т. д. при распылении во влажном воздухе образуют молекулярно-дисперсный гидрат, который, обладая значительно меньшей упругостью пара, чем исходные соединения, образует дисперсионную фазу, которая, в свою очередь, служит центром конденсации для присутствующих в воздухе паров и воды.

Наконец, сюда же следует отнести дымообразование при процессах горения.

Таково, например, образование дыма при горении фосфора, используемого в военно-химическом деле. Оно объясняется образованием при горении фосфора фосфорного ангидрида, который с парами воды дает фосфорную кислоту, являющуюся центром конденсации водяных паров.



## § 16. Основные свойства аэрозолей (14 — 17).

Когда жидкость или твердое вещество диспергированы в воздухе, они занимают значительно больший объем, благодаря чему принимают вид тяжелого облака пара.

Для суждения об изменении физического характера вещества при дисперсии ниже приводится таблица, дающая наиболее характерные величины.

ТАБЛИЦА 12.

Изменение физического характера вещества при диспергировании.

| Название аэрозоля              | Объем, занимаемый 1 г аэрозоля | Количество частиц в куб. см       | Приблизительный диаметр частицы в см |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Табачный дым . . . . .         | 5 000                          | $3 \times 10^7$                   | $2,5 \times 10^{-4}$                 |
| Дым нашатыря . . . . .         | 10 000                         | $5 \times 10^6$                   | $1 \times 10^{-4}$                   |
| Туман серной кислоты . . . . . | 100                            | $2 \times 10^7 - 1,6 \times 10^4$ | $8 - 5,5 \times 10^{-4}$             |
| Дым окиси цинка . . . . .      | 10 000                         | $2 \times 10^6 - 5 \times 10^6$   | $5 \times 10^{-4}$                   |

При диспергировании мы имеем также громадное увеличение поверхности, как это известно для всех коллоидных систем.

Приведем следующий убедительный пример.

1 г воды, падающей, как крупный дождь, состоящий из 30 капель по 4 мм в диаметре, имеет общую поверхность капель около 15 кв. см.

1 г воды, падающей, как мелкая роса, состоящий из 30 миллионов капель по 0,4 мм в диаметре, имеет общую поверхность капель 1500 кв. см.

Наконец, капля воды в форме тумана состоит из 30 тысяч миллионов частиц по 0,004 мм в диаметре, общая поверхность которых 1 500 000 кв. см.

Изменение физического характера вещества при диспергировании вызывает целый ряд важных следствий, излагаемых ниже и имеющих большое значение для суждения о поведении того или иного аэрозоля.

### 1. Скорость химических реакций в аэрозольных системах.

Скорость реакций, возможных между дисперсионной средой и диспергированной фазой значительно возрастает.

Чем больше степень дисперсности, тем ближе скорость реакции приближается к скорости газовых реакций. Эта скорость тем более значительна, что Броуново движение вызывает интенсивное перемешивание реагирующих компонентов.

То представление, которое мы имеем о химической активности веществ в нераздробленном состоянии, совершенно меняется, когда мы переходим к диспергированному состоянию.

Это имеет, например, крайне важное значение при суждении о скорости разложения О. В. водой. Так, ряд О. В., реагирующих крайне медленно с водой в обычных условиях испытания, почти мгновенно разлагается влагой воздуха, когда образуют дымы или туманы.

То же можно сказать о реакциях окисления воздухом, которые при аэрозольном состоянии вещества протекают со значительно большей скоростью.

Так, напр., мелко раздробленные свинец и железо, приготовленные накаливанием их щавелевых солей без доступа воздуха, накаливаются при рассеивании воздуха.



Вещества, которые обычно легко горят на воздухе, как, напр., сахар и уголь, взрываются самопроизвольно или при зажигании, когда диспергированы в воздухе.

Происходящая в связи с увеличением поверхности адсорбция газов из воздуха (подробнее см. ниже) может оказать существенное влияние на скорость химических реакций, увеличивая ее, если на поверхности частичек адсорбируется кислород, и замедляя если происходит адсорбция инертных газов.

## 2. Способность к адсорбции.

Другим проявлением громадного развития поверхности является способность к адсорбции диспергированной фазой молекул дисперсионной среды или отдельных составных частей ее. Кроме того, частицы способны адсорбировать на своей поверхности положительные или отрицательные ионы из газобразной среды. Фактор этот, как мы увидим ниже, имеет большое значение для стабильности аэрозольных систем.

## 3. Механические свойства.

Частицы, диспергированные в газе, могут двигаться под влиянием сил двоякого рода:

1) Сил, которые независимы от газовой среды, — сила тяжести, центробежные силы, силы электрического поля.

2) Сил, которые являются прямым результатом молекулярной активности газа; таково Броуново движение.

### 1. Движение под влиянием силы тяжести.

В аэрозольных системах мы должны различать для данного случая две возможности.

Первая — диаметр частицы больше величины свободного пути молекул воздуха.

Как известно, величина свободного пути молекул воздуха  $\lambda = 1 \times 10^{-5}$  см. Частицы с диаметром больше этой величины подвергаются общей бомбардировке молекулами газа, общий эффект которой может быть представлен как однообразное непрерывное давление, приложенное ко всей поверхности частицы. Этот случай, следовательно, ничем не отличается от движения частиц в жидкостях под влиянием силы тяжести.

Такого рода движение определяется, как известно из коллоидной химии, уравнением Стокса:

$$6\pi\eta \cdot v r = \frac{4}{3}\pi r^3 (D - d) \cdot g,$$

где

$\eta$  — вязкость окружающей среды (для воздуха  $1,81 \cdot 10^{-4}$  г/см/сек.),  
 $v$  — скорость движения частицы,  
 $r$  — радиус частицы,  
 $D$  — плотность частицы,  
 $d$  — плотность окружающей среды,  
 $g$  — ускорение силы тяжести.  
 Отсюда:

$$v = \frac{2g \cdot r^2 (D - d)}{9 \cdot \eta} \text{ см/сек.}$$

Вычисляя по этой формуле скорость падения частицы воды в воздухе в зависимости от величины ее радиуса и подставляя для этой цели в вышеприведенную формулу соответствующие величины, получим:

$$v = \frac{2 \cdot 981 \cdot r^2 \cdot 1}{9 \cdot 1,81 \cdot 10^{-4}} \text{ см/сек.}$$



так как  $g = 981$   $D = 1$ , а величиной  $d$  можно пренебречь, полагая ее  $\approx 0$ .  
Упрощая, получим:

$$v = 12 \cdot 10^5 \cdot r^2 \text{ см/сек.}$$

Подставляя сюда различные величины радиуса, получим следующую таблицу скоростей падения частицы воды в воздухе в зависимости от радиуса частицы

| Радиус частицы<br>в см | Скорость падений частицы<br>$v$ см/сек.     |
|------------------------|---|
| $10^{-2}$              | $120 = 4,320 \text{ м в час}$               |
| $10^{-3}$              | $1,2 = 43,2 \text{ м в час}$                |
| $10^{-5}$              | $12 \times 10^{-5} = 4,32 \text{ мм в час}$ |

Из приведенного примера ясно, насколько мала скорость падения частиц в воздухе.

При вычислении скорости падения диспергированных частиц следует иметь в виду: 1) что плотность таких частиц может значительно отличаться от плотности вещества в нераздробленном состоянии, благодаря способности частиц к абсорбции газообразной среды, 2) что Стокс принимал для частицы сферическую форму, что в действительности имеет место лишь по отношению к жидким частицам.

Фактическая скорость падения дымовых частиц меньше вычисляемой по формуле Стокса, так как несферические частицы падают всегда в положении, в котором они встречают наибольшее сопротивление.

Вторая возможность — диаметр частицы меньше величины свободного пути молекул воздуха, т.-е.  $< 10^{-5}$  см. Здесь мы имеем случай, отличный от падения твердых частиц в жидкостях. Частица будет скользить между молекулами воздуха. Поэтому скорость, с которой она будет устремляться через воздух, будет значительнее, чем определяемая из уравнения Стокса. Она определяется по формуле Cunningham Millikan

где 
$$v = v' \cdot \left(1 + k \frac{\lambda}{r}\right) \text{ см/сек,}$$

$v$  — истинная скорость,

$v'$  — скорость по закону Стокса,

$\lambda$  — длина свободного пути газовой молекулы,

$r$  — радиус частички,

$K$  — константа, приблизительно равная для воздуха 0,86.

Для сравнения скоростей падения, получаемых для рассматриваемого случая, при вычислении по закону Стокса и закону Cunningham, приводится следующая таблица.

| $v$ см/сек.<br>Закон Стокса | $v$ см/сек.<br>Закон Cunningham |
|-----------------------------|---------------------------------|
| $1 \times 10^{-4}$          | $1,14 \times 10^{-4}$           |
| $1 \times 10^{-5}$          | $2,57 \times 10^{-5}$           |
| $1 \times 10^{-6}$          | $4,5 \times 10^{-6}$            |
| $1 \times 10^{-7}$          | $17,0 \times 10^{-7}$           |

## 2. Броуново движение.

Когда диаметр частицы меньше  $10^{-5}$  см, то бомбардировка молекулами газа, которой подвергается частица, делается более неравномерной и вызывает поэтому более значительный эффект. Частица приобретает беспорядочное движение, так называемое Броуново движение.



При известных обстоятельствах Броуново движение даже преобладает над движением под влиянием силы тяжести, как это видно из нижеприводимой таблицы скорости частиц серебра под влиянием тяжести и под влиянием молекулярных толчков.

ТАБЛИЦА 13.

Скорость диспергированных частиц серебра.

| Диаметр<br>дымовых<br>частиц<br>см | Скорость под<br>действием силы<br>тяжести<br>см/сек. | Скорость<br>в Броуновом<br>движении<br>см/сек. |
|------------------------------------|--|--|
| $2 \times 10^{-7}$                 | $12 \times 10^{-8}$                                  | $6,3 \times 10^{-3}$                           |
| $2 \times 10^{-6}$                 | $12 \times 10^{-6}$                                  | $2 \times 10^{-3}$                             |
| $2 \times 10^{-5}$                 | $12 \times 10^{-4}$                                  | $6,3 \times 10^{-4}$                           |
| $2 \times 10^{-4}$                 | $12 \times 10^{-2}$                                  | $2 \times 10^{-4}$                             |

Частицы большие, чем величина свободного пути молекулы газа, падают по зигзагообразной линии. Их скорость под влиянием тяжести превышает скорость от молекулярных толчков.

При малых же частицах порядка  $10^{-7}$  см (близких к пределу видимости в ультрамикроскопе) скорость под влиянием молекулярных толчков больше, чем скорость под влиянием силы тяжести. Такие частицы носятся в воздухе, находясь в сильном Броуновом движении, и не оседают.

### 3. Диффузия.

Прямым результатом Броунова движения является стремление частичек диффундировать из дисперсионной среды, равномерно распределяясь в пространстве.

Скорость диффузии ( $D$ ) частицы выражается в зависимости от амплитуды Броунова движения следующим уравнением:

$$D = \frac{1}{2} \frac{A^2}{t},$$

или, подставляя сюда значение  $A$  из общего для коллоидных систем уравнения Эйнштейна

$$A = \sqrt{\frac{R \cdot T \cdot t}{N \cdot 3 \pi \eta \cdot r}},$$

получим:

$$D = \frac{1}{2} \frac{R \cdot T}{N} \frac{1}{3 \pi \eta \cdot r},$$

где

$N$  — число Лошмидта  $6,06 \times 10^{23}$ ,

$\eta$  — вязкость воздуха,

$r$  — радиус частицы.

Для данной дисперсионной среды и данной температуры

$$D = \frac{K}{r},$$

где  $K$  — постоянная, т.-е. чем меньше частица, тем скорее она диффундирует.

Даже самые мелкие диспергированные частицы диффундируют гораздо медленнее, чем молекулы газа.



Отсюда ясно, что гораздо труднее отфильтровать дым или туман от воздуха, чем какой-нибудь пар. Во время прохождения аэрозоля через соответствующий фильтр только очень небольшое количества аэрозоля успевает продиффундировать в поры фильтра (необходимое условие для поглощения). Пары же, обладая значительно большей скоростью диффузии, успевают продиффундировать и поглощаются.

Величина кинетической энергии частицы в Броуновом движении одинакова для жидкой и газообразной среды:

$$K = \frac{1}{2} mv^2.$$

При нормальной температуре и давлении величина свободного пути молекул газа почти в сто раз больше, чем у жидкости. Соответственно этому величина свободного пути, описываемого частицами между двумя последовательными столкновениями (амплитуда Броунова движения), гораздо больше в газе, чем в жидкости. Это влечет за собой значительно большую скорость диффузии частиц в газообразной среде по сравнению с жидкой, и, следовательно, большую стабильность гидрозольных систем по сравнению с аэрозольными.

#### 4. Термические свойства.

Воздух очень легко проводит тепловые лучи. Частицы же диспергированного вещества адсорбируют тепловые лучи и тем уменьшают термическую проводимость воздуха. Частица нагревается и сообщает свою теплоту путем теплопроводности непосредственно окружающему ее воздуху. Если приток тепловых лучей прекращается, частицы быстро охлаждаются и могут принять более низкую температуру, чем воздух. Если в воздухе содержится соответствующее количество водяных паров, чтобы насыщать пространство при температуре этих охладившихся частиц, то часть водяных паров конденсируется на этих частицах.

Интересным является поведение взвешенных частиц при нарушении термического равновесия дисперсионной среды.

Когда электрически нейтральная частица, слишком большая, чтобы обладать Броуновым движением, взвешена в термически и электрически однообразном газе, молекулярная бомбардировка однообразна во всех направлениях и не производит смещения частиц.

Когда же тем или иным способом в газе устанавливается температурный градиент, напр., введением в воздух горячего прута, то газовые молекулы по соседству с прутком, благодаря притоку теплоты, начинают двигаться более энергично, чем отдаленные от прута молекулы.

Те частицы, которые взвешены в газе в непосредственной близости к прутку, отталкиваются от него. Если речь идет о меньших частицах, обладающих Броуновым движением, то они будут двигаться от прута зигзагообразным путем.

Совсем другой эффект производит холодный прут, внесенный в газовую среду. Молекулы воздуха, непосредственно соприкасающиеся с холодной поверхностью прута, будут подвергаться находящиеся в газе частицы менее интенсивной бомбардировке, чем остальные. Результатом этого явится то, что под влиянием более сильных толчков, получаемых от удаленных от прута молекул, диспергированные частицы будут пробиваться к холодной поверхности и оседать на ней.

Тольман применил этот принцип, сконструировав дымоосадитель, в котором дым пропускается между двумя концентрическими трубами, поддерживаемыми при температурах, различающихся друг от друга от 50 до 80° С. Проходя через этот дымоосадитель, табачный дым количественно осаждается на холодной трубе.

#### 5. Оптические свойства.

Воздух, как известно, хорошо пропускает световые лучи. Присутствие же в нем диспергированной фазы уменьшает пропускательность света в отношении, зависящем от концентрации диспергированной фазы, от степени дисперсности и от оптических констант аэрозоля.



Регенер (19) нашел, напр., что только 20—25 мг/куб. м тумана серного ангидрида достаточно, чтобы при дневном свете сделать невидимым предмет на расстоянии 20 м.

Пусть требуется заслонить туманом человека, наружное очертание которого принимается за поверхность в 2 кв. м. Тогда пирамида, которую должны занимать световые лучи, чтобы попасть в глаз наблюдателя, должна иметь объем  $\frac{1}{3} 2 \cdot 20 = \sim 13$  куб. м.

Это количество воздуха будет содержать  $13 \cdot 25 = 325$  мг туманообразующего вещества серного ангидрида. Его плотность равна 2; таким образом, 300 мг составят 150 куб. мм. Регенер принимает величину частиц равной  $10^{-5}$  см, т. е. объем их  $10^{-15}$  куб. см, или  $10^{-12}$  куб. мм (частицы принимаются кубической формы). Следовательно, из одного куб. мм туманообразующего вещества получилось  $10^{-12}$ , т. е. биллион частиц. Таким образом, в направлении видения одного человека будет лежать 150 биллионов капелек тумана, что делает видение невозможным, так как лучи, исходящие от рассматриваемого предмета, будут полностью поглощены.

С другой стороны, если теоретически представить себе ширму поверхностью в 2 кв. м, сделанную из нашего туманообразующего вещества, то, как легко подсчитать, такая ширма будет толщиной около  $10^{-4}$  см. Такая ширма, если бы ее можно было создать, конечно, не представляла бы никакого препятствия видению.

Свойство аэрозолей уменьшать светопрозрачность воздуха, иллюстрированное приведенным выше примером, является основой применения химических средств маскировки.

За меру прозрачности ( $L$ ) дымовой завесы принимается отношение интенсивности света после прохождения через дым ( $J_0$ ) к интенсивности света до прохождения через слой дыма ( $J$ ), выраженное в процентах:

$$L = \frac{J}{J_0} \cdot 100.$$

За меру затемняющей способности ( $F$ ) принимают величину, дополняющую величину прозрачности до 100:

$$F = 100 - \frac{J}{J_0} \cdot 100 = 100 \left( 1 - \frac{J}{J_0} \right).$$

Практически под затемняющей (кроющей) способностью понимают число показывающее, на сколько процентов уменьшается интенсивность света от стандартного источника света, проходящего через слой аэрозоля толщиной в 1 м.

### 6. Электрические свойства.

Частицы в аэрозолях почти всегда электрически заряжены.

Частицы могут заряжаться:

- 1) при механической дисперсии,
- 2) при соприкосновении с дисперсионной средой, — возможно, вследствие специфической адсорбции газовых ионов на поверхности частички,
- 3) при диссоциации, когда дымы и туманы образуются при высокой температуре,
- 4) при конденсации пара, когда зародышами служат газовые ионы,
- 5) при непосредственном действии ионизирующих агентов — ультрафиолетовых лучей или радиоактивных веществ вследствие создания ими ионизации воздуха.

De Broglie и Brisard, изучавшие зарядение частиц в различных частных случаях показали, что:

аэрозоли, образованные химическим взаимодействием, происходящим без повышения температуры, не содержат заряженных частичек, напр., дымы, полу-



ченные при действии влаги воздуха на  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{AsCl}_3$  и т. д.;

аэрозоли, полученные при бурной химической реакции, содержат частицы обоих знаков, напр., дымы, полученные при действии воды на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ , металлический натрий и т. д.;

аэрозоли, полученные при горении с пламенем, содержат заряженные частицы, напр., дымы, образованные при горении порошкообразного мышьяка или сурьмы в хлоре, а также дым, получающийся при внезапном возгорании фосфористого водорода;

аэрозоль нашатыря состоит из частиц одного знака.

Присутствие электрических зарядов, как это будет показано дальше, является важным фактором, влияющим на стабильность аэрозольных систем.

### § 17. Методы изучения аэрозолей (14).

Изучение аэрозолей состоит:

- в изучении физической структуры частиц,
- » исследовании химического состава фаз,
- » определении весовой концентрации,
- » определении величины частиц (степени дисперсности),
- » определении количества частиц в 1 куб. см. аэрозоля (объемной концентрации).

#### 1. Изучение физической структуры частиц.

Для изучения физической структуры частиц, равно как и для химического их испытания, диспергированная фаза должна быть отделена от дисперсионной среды.

Это отделение может быть достигнуто или осаждением диспергированной фазы на специальном противодымном фильтре или, что удобнее, путем электростатического осаждения.

Электростатическое осаждение диспергированных частиц в лаборатории достигается применением прибора Тольмана. Этот прибор состоит, в главном, из цилиндрического анода, сделанного из платиновой или алюминиевой фольги, по оси которого помещена проволока, заряженная до высокого потенциала от источника тока высокого напряжения, которая служит разрядным электродом частиц. Аэрозоль просасывается через прибор с определенной скоростью и осаждается на фольге.

Whytlaw-Gray предложил прибор для осаждения аэрозолей, в котором действие разряда высокого напряжения комбинируется с большой собирательной поверхностью фибрового фильтра.

Осажденные частицы подвергаются тщательному микроскопическому исследованию для определения их величины, формы, структуры и однородности.

Кроме того устанавливается способность частиц к адсорбции газовой среды. Для твердых частиц это производится следующим образом. Навеска порошка нагревается в вакууме до невысокой температуры; повышение удельного веса порошка после этой операции указывает на присутствие адсорбированного газа в первоначальной пробе.

#### 2. Исследование химического состава фаз.

Это исследование производится обычными методами химического и газового анализа.

#### 3. Определение весовой концентрации.

Под весовой концентрацией аэрозоля разумеют весовое количество диспергированного вещества (мг), содержащегося в определенном объеме аэрозоля (куб. м).



Определение концентрации может производиться одновременно с разделением фаз.

Если известен объем аэрозоля, пропущенный через аппарат для осаждения, а также определен вес этого аппарата до и после осаждения, то весовая, концентрация аэрозоля легко может быть вычислена.

Однако, если химическая индивидуальность данного аэрозоля известна и нет надобности производить разделения фаз, то определение концентрации лучше всего производить оптическим путем, а именно — измерением интенсивности луча Тиндаля.

Применяемый для этой цели прибор — тиндалметр — известен из курса коллоидной химии.

Особо устроенная стеклянная клеточка, через которую пропускается аэрозоль, освещается пучком параллельных лучей стандартного источника света. Интенсивность луча Тиндаля после прохождения через аэрозольную среду измеряется иллюминометром в футах.

Для аэрозолей, рассеивающих световые лучи, т. е. для аэрозолей с частицами меньше длины волны света (около  $10^{-5}$  см), интенсивность рассеянного света определяется формулой:

$$J_s = \frac{A \cdot n \cdot r^6}{\lambda^4}.$$

Для данной длины волны света при данных оптических свойствах аэрозольной среды

$$\frac{A}{\lambda^4} = \text{const.},$$

следовательно:

$$J_s = K \cdot n \cdot r^6.$$

Так как концентрация ( $c$ ) пропорциональна  $nr^3$ , то

$$J_s = K \cdot c \cdot r^3.$$

Для аэрозолей с частицами большими, чем  $10^{-5}$  см, интенсивность луча Тиндаля пропорциональна площади отражающей поверхности, так как такие частицы способны отражать лучи по обычным законам геометрической оптики.

Интенсивность луча Тиндаля определяется в этом случае формулой:

$$J_c = K \cdot n \cdot r^2,$$

или

$$J_c = \frac{K \cdot c}{r}.$$

Итак интенсивность луча Тиндаля в двух рассмотренных случаях при данных оптических свойствах среды увеличивается с увеличением весовой концентрации, если степень дисперсности (величина частиц) остается неизменной.

При постоянной весовой концентрации интенсивность луча Тиндала пропорциональна степени дисперсности и, следовательно, объемной концентрации аэрозоля.

Если тиндалметр предварительно градуирован, то при его помощи можно получить и абсолютные величины концентрации.

Когда аэрозоль образован достаточно летучим веществом, то его весовая концентрация определяется суммой двух концентраций — концентрацией диспергированного вещества и концентрацией паров вещества.



Зная количество вещества, подвергнутого диспергированию в определенном объеме, легко подсчитать общую весовую концентрацию вещества. Концентрацию же диспергированного вещества легко получить, вычитая из общей величины концентрации величину летучести вещества при данных физических условиях:

$$C_{\text{общая}} = C_{\text{дисперг. вещества}} + C_{\text{паров.}}$$

#### 4. Определение величины частиц.

Для определения величины частиц необходимо измерить скорость, с которой они движутся в определенном направлении.

Эта скорость движения под влиянием силы тяжести определяется, как известно, законом Стокса.

Hevesey применил закон Стокса для определения скорости, которая сообщается заряженной частице электрическим полем напряжения  $x$  вольт на 1 кв. см. Эта скорость определяется формулой:

где 
$$v = \frac{xe}{3\pi \cdot \eta \cdot d}; \quad d = \frac{xe}{v \cdot 3\pi \cdot \eta},$$

$e$  — заряд частицы,

$\eta$  — вязкость среды (воздуха),

$d$  — диаметр частицы в см,

$v$  — скорость частицы, измеряемая произведением амплитуды ее колебания под действием электрического поля на частоту перемен электрического поля.

Наилучшим методом, широко применявшимся в минувшую войну, для определения величины частиц аэрозолей О. В. является метод Wells и Gerke (20).

Они подвергали частицы в клетке ультрамикроскопа действию переменного электрического поля определенной силы и высокой частоты. Перемена направления тока достигалась при помощи вращающегося коммутатора. Так как направление падающего света в ультрамикроскопе перпендикулярно оси микроскопа, то движение частиц получает вид волнообразных линий, которые и фиксируются на фотографической пластинке. Электрические нейтральные частички дают при этом на фотограмме белые пятна (см. рис. 5).

Путем измерения амплитуды колебания по фотограмме и умножения ее на частоту поля, определяемую из скорости вращения коммутатора, получается величина скорости частиц.

Теперь остается только подставить в формулу

$$d = \frac{xe}{v \cdot 3\pi \cdot \eta}$$

соответствующие величины.

$x$  — сила электрического поля в вольтах на кв. см — известна;  $\eta$  — вязкость воздуха —  $1,9 \times 10^{-4}$  см/г/сек;  $e$  — заряд частицы, принимаемый равным заряду одного электрона —  $1,59 \times 10^{-20}$  электромагнитных единиц.

Подставляя указанные величины в приведенную формулу, имеем:

$$d = \frac{9,3 \cdot 10^{-10} x}{v} \text{ см.}$$

Этот метод очень удобен тем, что дает возможность одновременно определять величины частиц различных размеров, что требуется, как мы увидим ниже, при изучении стабильности аэрозолей.

Фотограмма, приведенная на рисунке, снята, например, для частиц величины от  $1 \times 10^{-4}$  см до  $5 \times 10^{-6}$  см.



### 5. Количество частиц в 1 куб. см аэрозоля. (Объемная концентрация).

Если известна концентрация диспергированной фазы и средняя величина частиц, то, допуская, что плотность диспергированного вещества не изменяется при диспергировании, можно непосредственным вычислением получить количество частичек в 1 куб. см аэрозоля. Однако, такое вычисление будет неточно, так

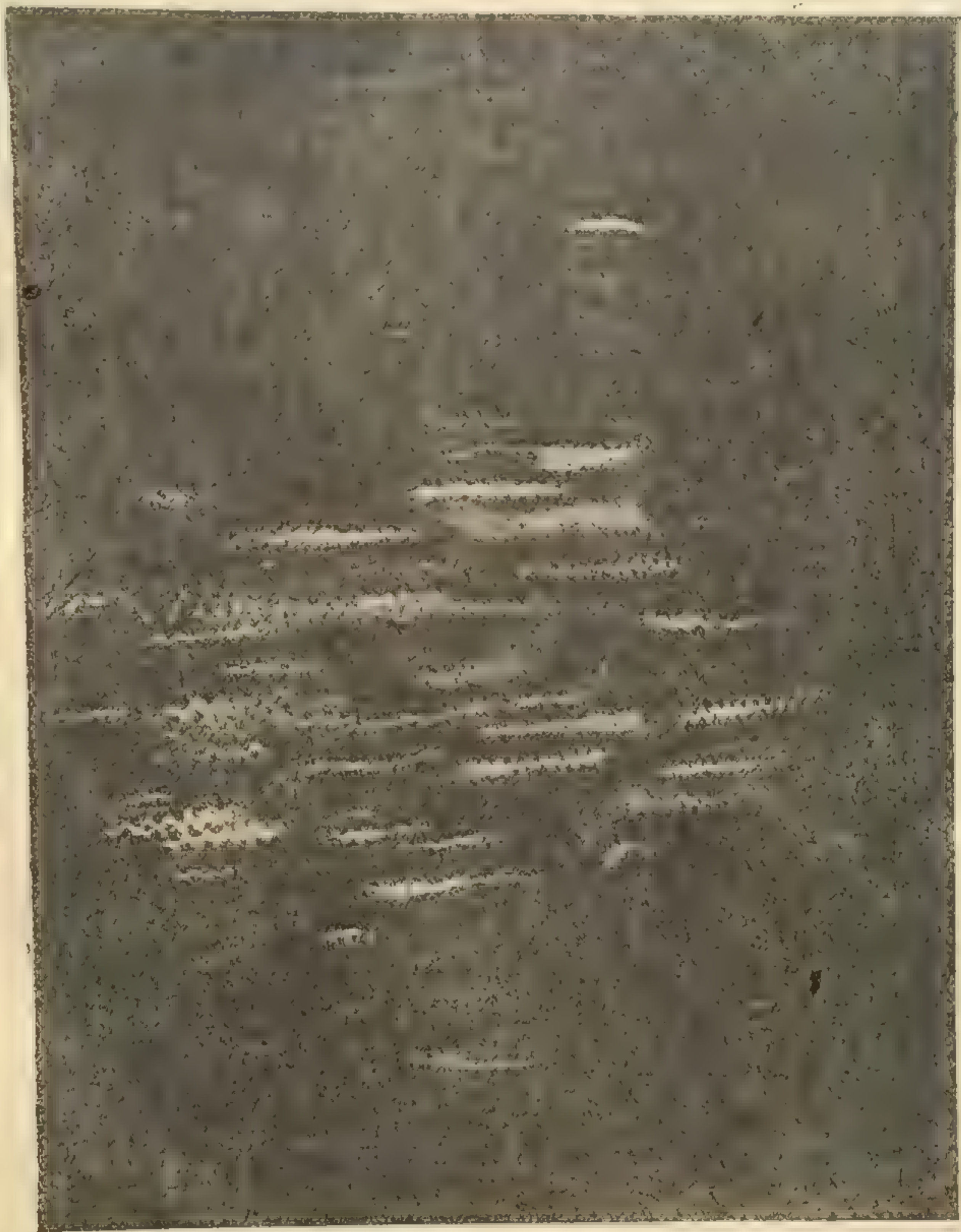


Рис. 5. Пути дымовых частиц в переменном электрическом поле.

как в действительности, как мы уже знаем, плотность диспергированного вещества значительно меняется при диспергировании (благодаря образованию поверхностных пленок).

Поэтому лучше всего определять число частиц в 1 куб. см аэрозоля опытным путем — подсчетом частиц под ультрамикроскопом.

Для определения объемной концентрации может также служить измерение интенсивности луча Тиндаля, как на то указывалось выше.



## § 18. Стабильность аэрозолей (14, 15, 18).

При изучении вопроса о стабильности газового и парового облака О. В. мы видели, что главным фактором, влияющим на их стабильность, является плотность отравленного объема воздуха. Мы производили подсчет этой плотности. Однако, эти рассуждения неприменимы, когда мы имеем дело с облаком аэрозоля.

Когда частицы диспергированного вещества находятся в воздухе, плотность воздуха от этого не изменяется. Эти частицы ведут себя как инородные тела. Как таковые они представляют только механическое, хотя и значительное, сопротивление перемешивающему действию воздушных течений.

Если оставить в стороне это действие воздушных течений, то стабильность аэрозольного облака определяется лишь свойством аэрозоля, как системы, сохранять свое состояние.

Поэтому изучение всех факторов, влияющих на стабильность аэрозоля, имеет первенствующее значение в военно-химическом деле, давая критерий возможности применения того или иного О. В. в аэрозольном состоянии.

Обратимся к изучению этих факторов на основе известных уже нам основных свойств аэрозольной системы и методов ее изучения.

Аэрозольная система, образовавшись, подвергается затем непрерывному изменению. Поэтому, касаясь каких-либо свойств аэрозольной системы, говорят о ее „возрасте“, т. е. о времени, протекшем с момента ее образования.

В момент образования частицы могут обладать очень высокой степенью дисперсности, граничащей с самыми высшими доступными для нас пределами дробности материи. Но такие частицы будут обладать, как нам уже известно, интенсивным Броуновым движением, которое, как раз в этот момент, будет максимальным. В результате этого движения происходят весьма частые столкновения этих частиц, во время которых частицы соединяются вместе (флокуляция частичек). Число частиц будет быстро уменьшаться, а величина частиц — возрастать. Это наглядно представлено на фотограммах для дыма окиси цинка, частицы которого сняты в различном возрасте дыма (см. рис. 6 и 7) (21).

Через известный период времени частицы достигают такой величины, при которой Броуново движение уже не имеет места. Число частиц будет уменьшаться уже медленно вследствие оседания частиц, происходящего со скоростью, определяемой законом Стокса. Это оседание будет маскироваться и замедляться крайне трудно устранимыми, даже в условиях лабораторного опыта, конвекционными токами. Поэтому процесс оседания может происходить крайне медленно и в камере емкостью в 1 куб. м может длиться 24 часа и больше.

Таким образом мы можем установить следующие периоды существования аэрозоля:

1) период быстрого изменения; характерные явления — Броуново движение, флокуляция;

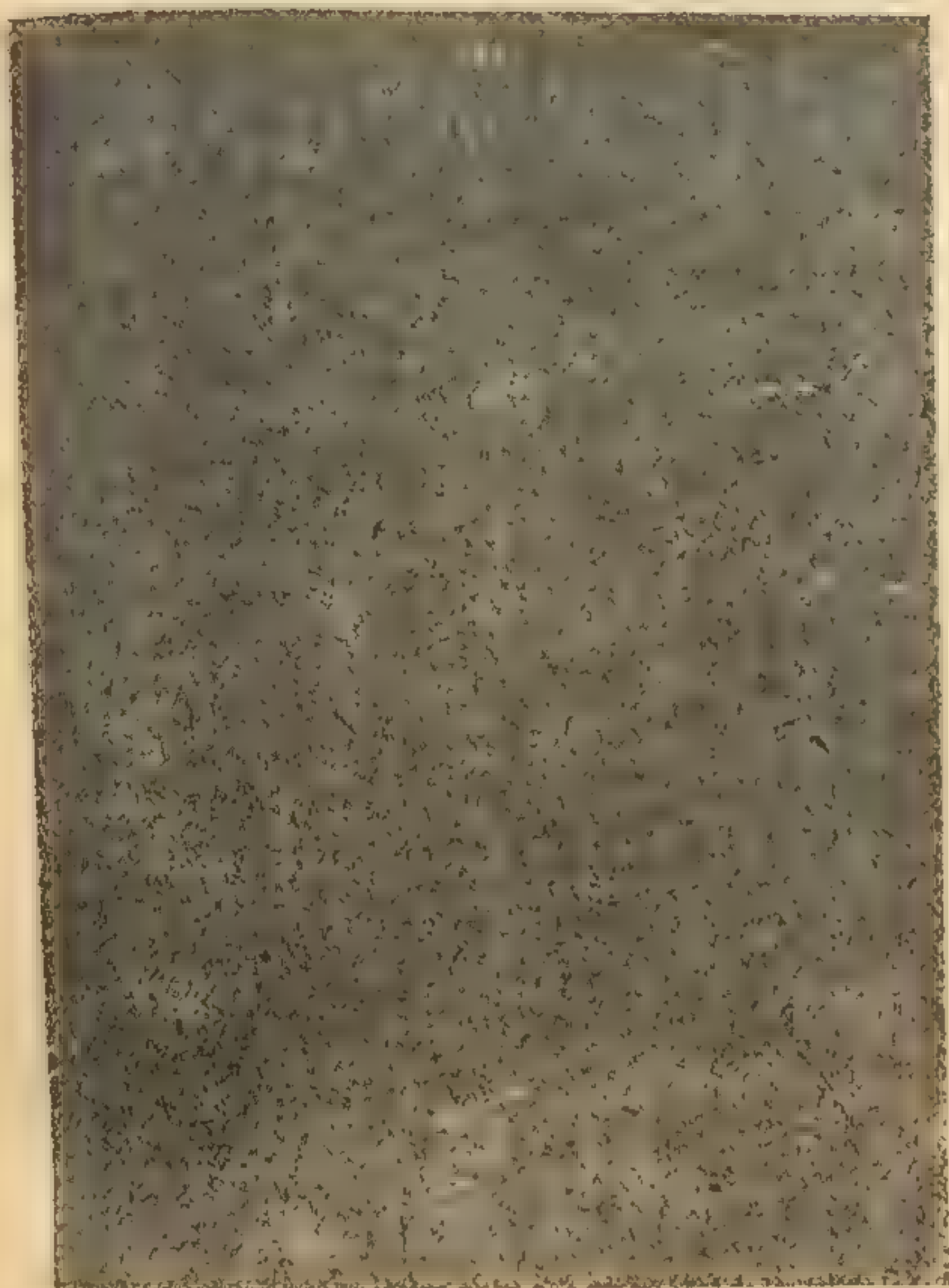
2) период медленного изменения; характерные явления — оседание частичек.

Эти периоды — начальный и конечный — соединяются промежуточным периодом, для которого заканчиваются явления первого периода и начинаются явления второго.

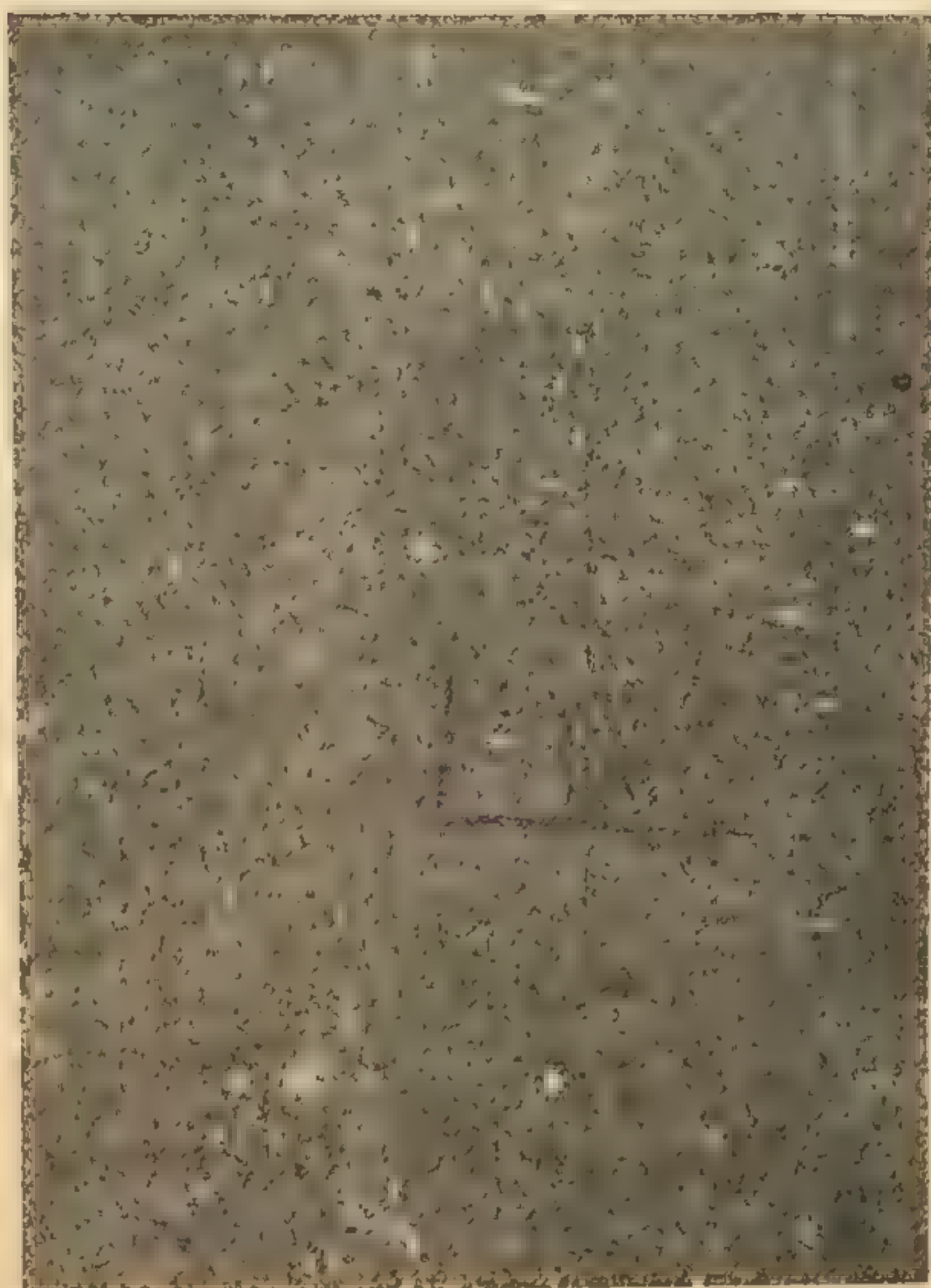
Ряд кривых весьма наглядно иллюстрирует указанные положения.

На рис. 8 изображены кривые изменения количества частиц в 1 куб. см с возрастом дымов окислов, металлов, полученных распылением металлов в вольтовой дуге. Такая же кривая нанесена на этом же рисунке для дыма нашатыря, полученного взаимодействием аммиака и хлористоводородной кислоты. Концентрация дымов 20 мг/куб. м.





*Возраст 9 минут*



*Возраст 29 минут*

Рис. 6. Дым окиси цинка в различном возрасте.



*Возраст 49 минут*



*Возраст 244 минуты*

Рис. 7. Дым окиси цинка в различном возрасте.



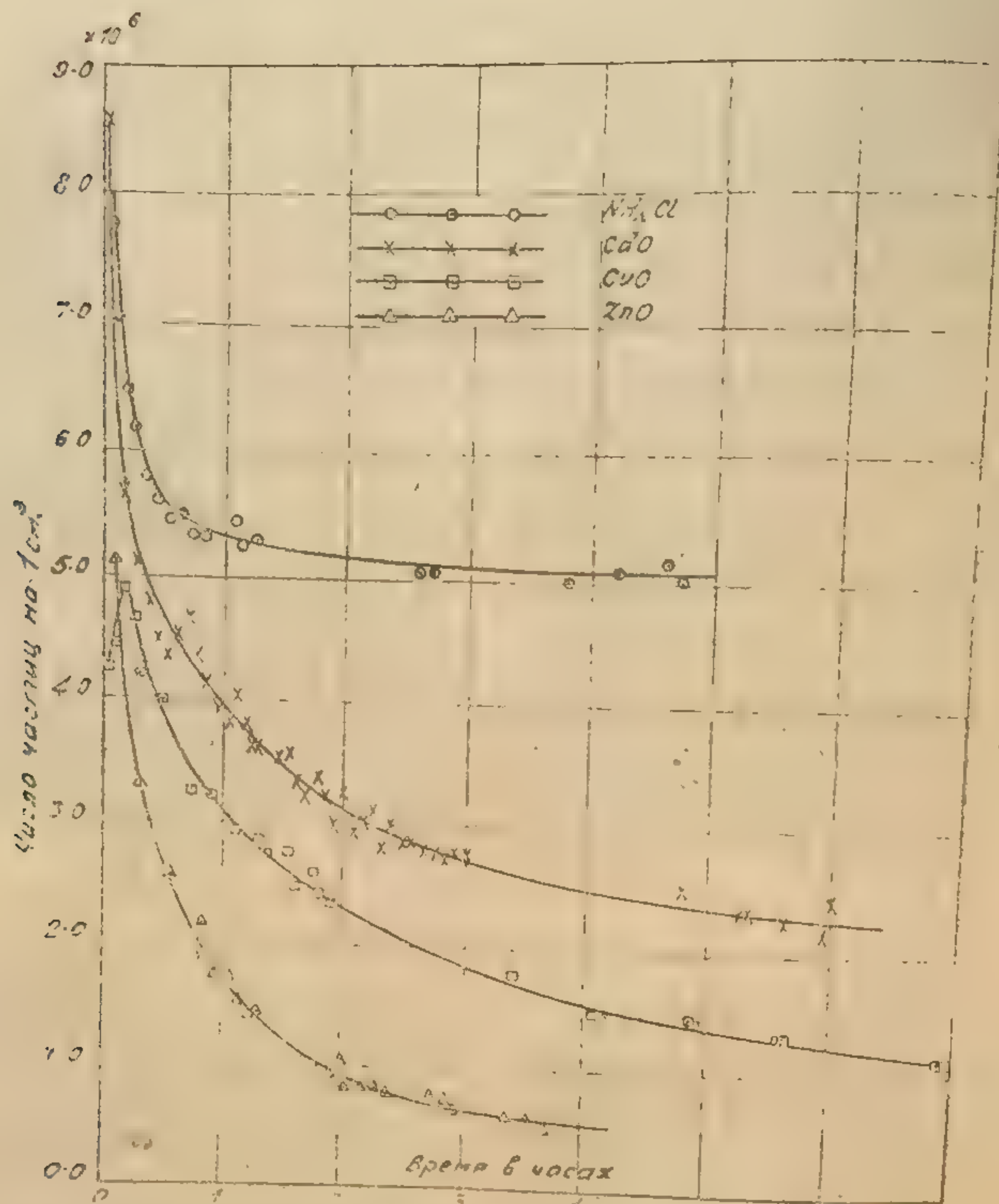


Рис. 8. Зависимость между числом частиц на 1 см³ и возрастом дыма

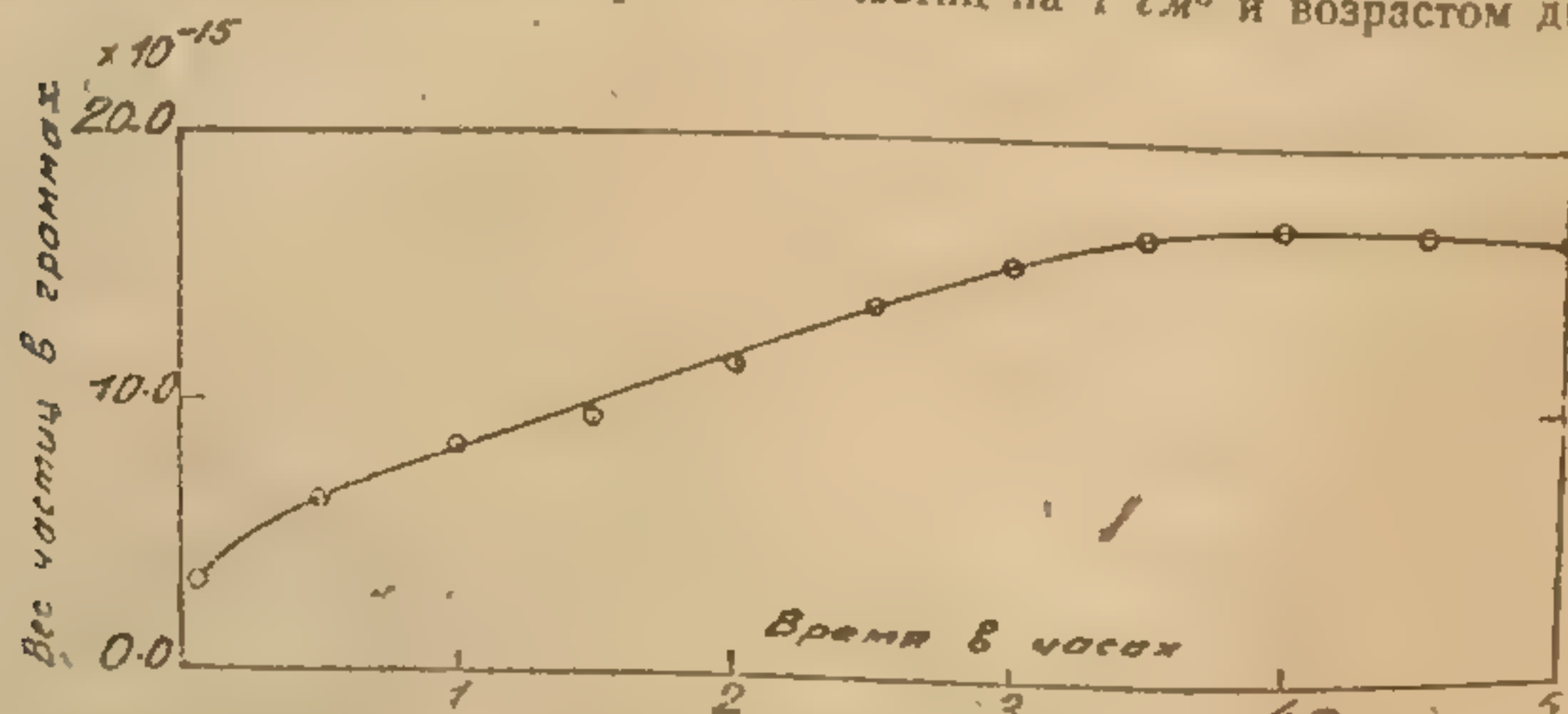


Рис. 9. Зависимость между весом частицы окиси цинка и возрастом дыма

Хотя каждый дым характеризуется своей кривою падения количества частиц, но характер изменения у всех кривых один и тот же. На них легко заметить период быстрого изменения числа частиц, период более медленного изменения и, наконец, период, когда число частиц меняется почти незаметно.

В жидкой  
и показывающей  
В систему, оче  
различной воз  
нается.  
На рис.  
масла, образ

распределение частиц в процентах

Для медленного  
деленной  
объемной  
На ри  
ние концен  
кривых ха  
нения, ко  
минутами.  
Прич  
создана д



В полном соответствии с этим находится кривая, изображенная на рис. 9 и показывающая увеличение в весе частицы дыма окиси цинка с возрастом дыма.

В силу указанного характера изменений, происходящих в аэрозольной системе, очевидно, что в системе в каждый данный момент существуют частицы различной величины; распределение же частиц по величине непрерывно меняется.

На рис. 10 это иллюстрируется диаграммой, полученной для тумана масла, образованного распылением взрывом.

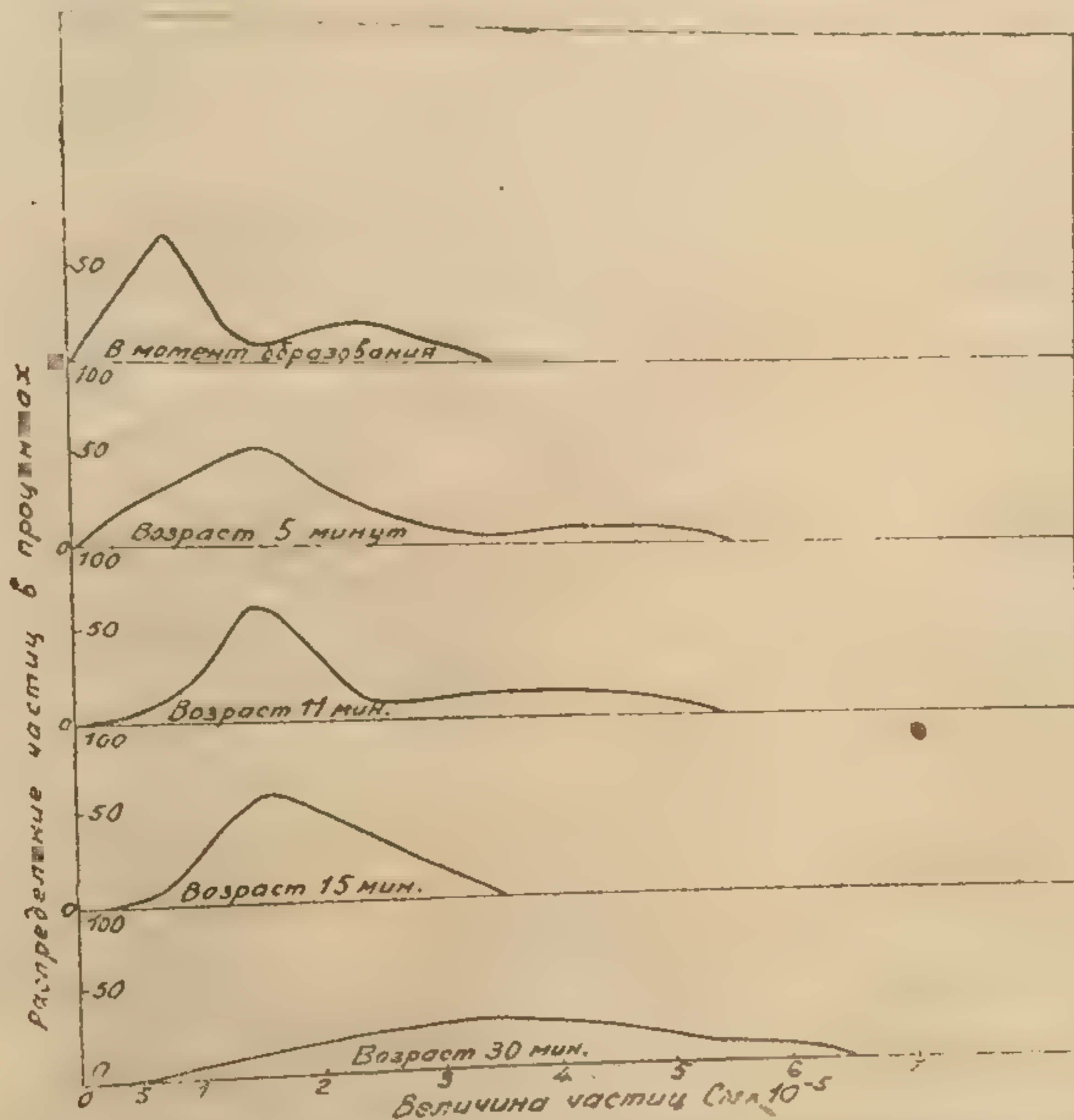


Рис. 10. Распределение частиц по величине в разном возрасте дыма.

Для оценки аэрозолей О. В. существенным является возможно более медленное изменение их первоначальной степени дисперсности, что при определенной величине весовой концентрации связано с медленным изменением объемной концентрации.

На рис. 11 представлены кривые падения объемной концентрации (падение концентрации пропорционально показаниям иллюминометра) для различных концентраций дыма фенилдихлорарсина (от 0,5 до 3 г в куб. м). Для этих кривых характерны все те периоды, о которых говорилось выше, но те изменения, которые для дымов на рис. 8 измерялись часами, здесь измеряются минутами.

Причина этого заключается в большей концентрации, которая была создана для дымов фенилдихлорарсина, что при той же величине частиц свя-



зано с большим числом их в 1 куб. см, а следовательно, с более частыми столкновениями между частицами, вызывающими ускорение флоркуляции.

Если сравнивать стабильность аэрозолей при одинаковых величинах их концентраций и одинаковой величине частиц, то мерой такого сравнения могут быть площади, ограниченные осями координат и ординатой, ограничивающей участок кривой за определенный промежуток времени, близкий к началу третьего периода.

Фрис (22) приводит следующие величины относительной стабильности аэрозолей О. В., полученные измерением указанных площадей от  $t^0 = 0$  до  $t^0 = 30$ .

ТАБЛИЦА 14.

Стабильность аэрозолей различных О. В.

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| Фенилдишлорарсин . . . . .    | 181 |
| Трифенилдишлорарсин . . . . . | 178 |
| Дифенилцианарсин . . . . .    | 137 |
| Дифенилхлорарсин . . . . .    | 101 |
| Бромистый циан . . . . .      | 94  |
| Метилдишлорарсин . . . . .    | 70  |
| Фенилимидофосген . . . . .    | 69  |
| Иприт . . . . .               | 38  |

Чем больше площадь, тем больше, относительная величина стабильности аэрозолей.

Таким образом, для аэрозолей О. В. существенное значение имеет скорость протекания первого и промежуточного периодов.

Остановимся на факторах, влияющих на эту скорость.

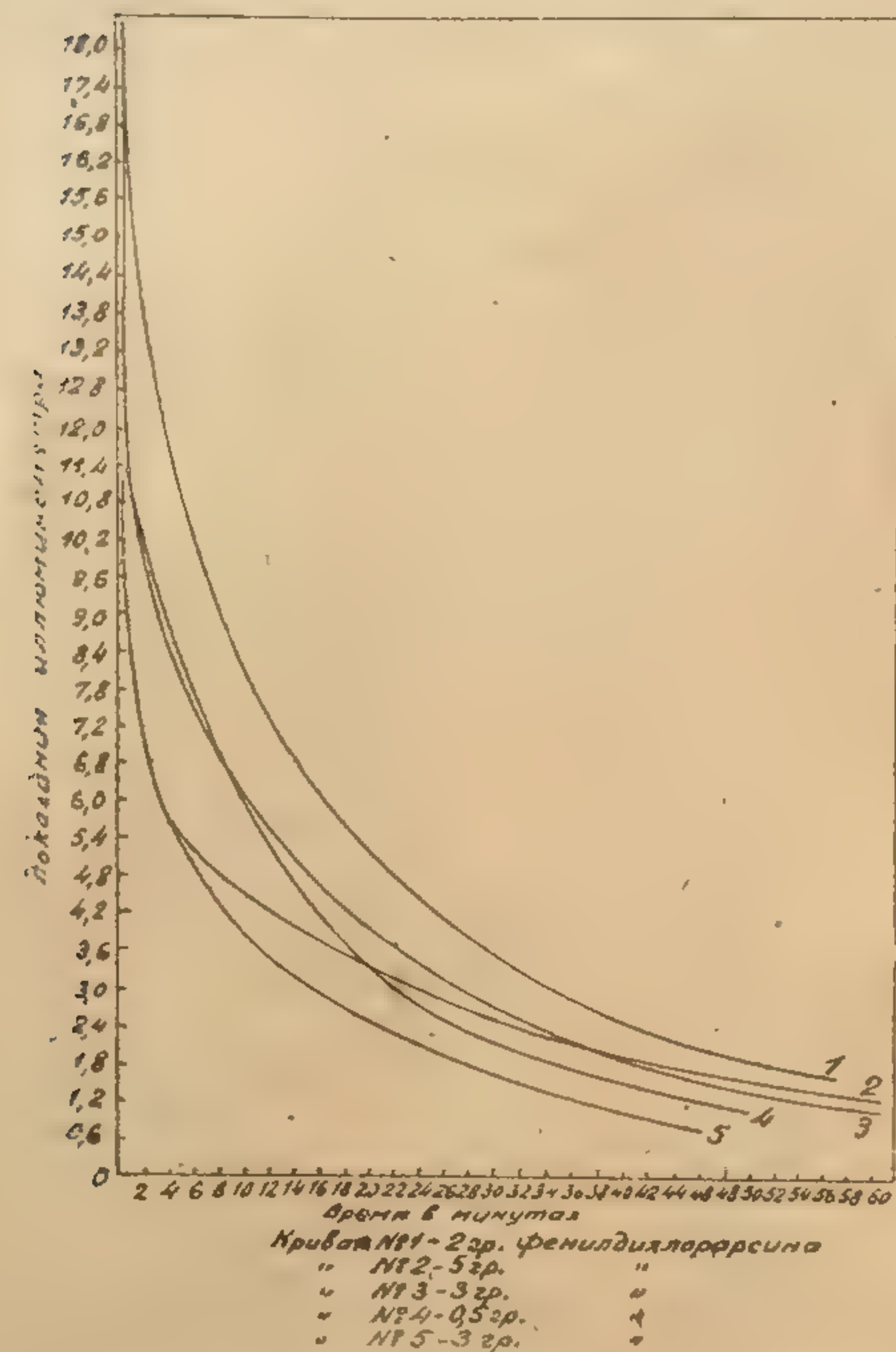


Рис. 11. Падение концентрации дыма фенилдишлорарсина в зависимости от времени.

Влияние концентрации при данной величине частиц попутно уже выяснялось, а именно: увеличение объемной концентрации аэрозоля влечет за собой уменьшение его стабильности; увеличение степени дисперсности также влияет на стабильность аэрозолей, так как влечет за собой, как это уже выяснялось ранее, увеличение интенсивности Броунова движения и более частое столкновение частиц, а следовательно, ускорение флоркуляции.

Этот же фактор сказывается при искусственном размешивании аэрозоля.

Это ясно из кривой, изображенной на рис. 12 для дыма бензойной кислоты при концентрации 1 г/куб. м (23).

Быстрое помешивание увеличивает частоту столкновений между частицами, а следовательно, скорость их флоркуляции и тем самым уменьшает стабильность дыма.







это приведет к замедлению флокуляции частиц и, следовательно, к удлинению указанного выше первого периода.

Если же адсорбция газа не так велика, то силы притяжения оказываются недостаточными если не для плотного соединения частичек, то для образования свободно связанных агрегатов, на подобие тех, которые видны на рис. 7 для дыма окиси цинка.

Стабилизирующее влияние пленки адсорбированного газа может сказаться также и в том, что в случае жидких частиц будет замедлена скорость их испарения. Так, напр., стойкость лондонских туманов объясняется тем, что частички тумана адсорбируют на своей поверхности углеводороды, находящиеся в большом количестве в воздухе крупных промышленных центров.

В большинстве случаев явление адсорбции дисперсионной среды усложняется присутствием газовых ионов в дисперсионной среде. Они могут быть адсорбированы без различия знака их заряда; в этом случае различными частицам будут свойственны противоположные знаки, благодаря чему частицы будут притягиваться друг к другу, и стабильность аэрозоля будет уменьшаться. С другой стороны — частички могут адсорбировать ионы одного знака, и тогда, отталкиваясь, будут увеличивать стабильность аэрозоля.

Наличие противоположных зарядов на частицах возможно и в самый момент образования аэрозолей (см. стр. 34).

Итак, оптимальными условиями для стабильности аэрозоля будут следующие:

не слишком высокая концентрация,  
невысокая летучесть диспергированного вещества,  
достаточно высокая степень дисперсности, чтобы избежать оседания частиц (для веществ со значительной летучестью фактор этот, как уже указывалось, имеет обратное значение),

наличие одинаковых по знаку зарядов на частицах,  
наличие защитных пленок,  
отсутствие химического взаимодействия между диспергированной средой и дисперсионной фазой.

В заключение укажем некоторые искусственные факторы, ведущие к уменьшению стабильности.

Таковыми факторами являются в первую очередь уничтожение электрических зарядов или смещение пленок адсорбированного газа.

Практически это может быть достигнуто электрическим зарядением аэрозоля, напр., под действием электрического поля и т. п. Это зарядение может нейтрализовать заряд самих частиц или сместить пленку адсорбированного газа. Электрический заряд действует в направлении как бы противоположном поверхностному натяжению. Он стремится уменьшить силу притяжения между адсорбированным газом и поверхностью частичек и смещает газовую пленку достаточно для образования контакта между частицами.

Дым или туман может быть легко флокулирован при смешении с дымом или туманом, противоположно заряженным.

Легкий туман может быть флокулирован при рассеивании в нем заряженного песка.

Если первоначальный аэрозоль содержит только нейтральные частички, то прибавлением заряженных частичек можно вызвать флокуляцию, так как притяжение будет существовать между заряженной частицей и нейтральной частицей, на которой индуцируется заряд противоположного знака.

Из изложенного видно, какое многообразие факторов влияет на стабильность аэрозоля.

Данные о стабильности аэрозолей а также дальнейшее изучение этого вопроса, откроют возможность применения новых ядов в аэрозольном состоянии, так как совершенно отчетливо намечаются уже пути искусственной стабилизации аэрозолей.



## ГЛАВА III.

Химические факторы оценки О. В. и подбора новых О. В.  
Химическая классификация О. В.

## § 19. Гидролитическая стойкость О. В.

Важным свойством О. В. является степень его стойкости по отношению к воде и влаге воздуха (гидролитическая стойкость О. В.).

Это свойство, наряду с известными нам из гл. I и II физическими свойствами, определяет продолжительность действия О. В., ибо продукты гидролиза О. В. могут совершенно не обладать токсическими свойствами. Требование гидролитической стойкости имеет особо важное значение для О. В., применяемых в расчете на долговременное действие (для заражения местности).

Решающим для суждения о гидролитической стойкости О. В. является не самый факт их взаимодействия с водой (с водой взаимодействуют почти все известные О. В.), а скорость реакции гидролиза.

Огромное большинство О. В. содержит галоид. Для них гидролиз протекает с отщеплением галоида и образованием галоидоводородной кислоты. О. В., построенные по типу простых или сложных эфиров, при действии воды также дают кислоты (реакция омыления). Таким образом образование кислоты можно считать характерным для гидролиза подавляющего большинства известных О. В.

Для определения скорости реакции гидролиза О. В. могут служить два метода:

1. Определение концентрации водородных ионов в смеси О. В. с водой и наблюдение за изменением этой концентрации. Метод этот основывается на том, что, как уже было сказано выше, при гидролизе большинства О. В. образуются кислоты и следовательно скорость реакции гидролиза пропорциональна увеличению концентрации водородных ионов.

2. Исследование электропроводности раствора в продолжение промежутка времени действия воды на О. В. Этот метод основывается на том, что О. В. в большинстве своем не электролиты. При разложении же их образуются продукты, изменяющие электропроводность раствора (25).

Ниже приводится кривая (см. рис. 13), характеризующая скорость гидролиза иприта при концентрации 15 мг иприта на 1 л воды, где по оси абсцисс отложено время в минутах, а по оси ординат — сопротивление жидкости в омах. Кривая показывает уменьшение сопротивления раствора (увеличение электропроводности) по мере протекания реакции гидролиза.

Следует, однако, иметь в виду, что скорость реакции гидролиза, по закону действующих масс, зависит от относительных количеств взятых в реакцию

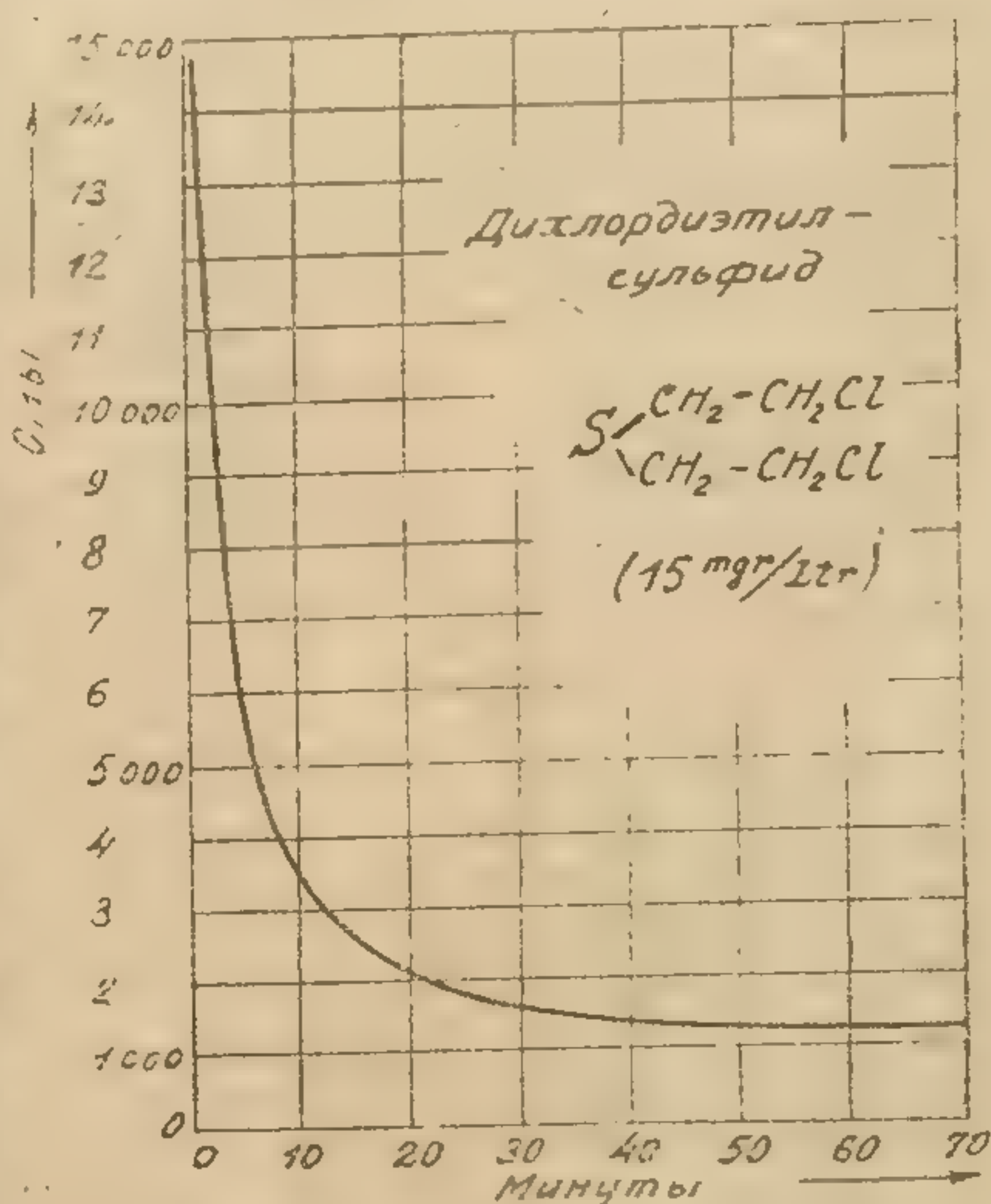


Рис. 13. Скорость гидролиза иприта.



компонентов. Поэтому лабораторное исследование дает только ориентировочные данные. Окончательное же суждение о гидролитической стойкости О. В. в условиях их применения может быть получено путем полевых испытаний.

Напомним также, что, как уже было сказано, при нахождении О. В. в аэрозольном состоянии, скорость реакции гидролиза значительно возрастает.

Помимо знания скорости реакции гидролиза важно также знание продуктов гидролиза и их токсических свойств.

Бывают случаи, когда в результате гидролиза образуются продукты, не менее токсичные, чем подвергнутые гидролизу О. В. (напр. при гидролизе дифенилхлорарсина). В этом случае, очевидно, скорость гидролиза О. В. не имеет уже столь существенного значения.

Действие воды на известные О. В. будет рассмотрено при описании химических свойств отдельных О. В. (во II части).

## § 20. Некоторые другие важные химические факторы оценки О. В.

### 1. Термическая стойкость О. В.

Этот фактор имеет особо существенное значение для О. В., применяемых в химических снарядах.

При горении порохового заряда, при трении снаряда сначала в канале орудия, а затем в воздухе, корпус снаряда сильно разогревается и, благодаря хорошей теплопроводности стенок, теплота передается О. В. Создающаяся при этом температура не должна вызывать разложения О. В. Обычно О. В. выдерживают такие температуры.

Сложнее дело обстоит тогда, когда О. В. применяется в аэрозольном состоянии, для чего подвергается распылению взрывом. При этом часть О. В. может разложиться. Некоторые же О. В. (напр. хлорацетофенон) обладают такой термической стойкостью, что для распыления их можно пользоваться их сплавами со взрывчатыми веществами.

### 2. Действие О. В. на металлы и металлов на О. В.

Значение излагаемого фактора очевидно, поскольку для своего применения О. В. должно быть заключено в ту или иную металлическую оболочку.

Металл оболочки может действовать на О. В., вызывая реакции полимеризации, разложения и т. д. При этом О. В. может лишиться присущих ему токсических свойств.

Если реакции разложения связаны с выделением газообразных продуктов, то это может привести к разрыву оболочки вследствие создающегося давления этих газообразных продуктов.

Действие О. В. на металлы может происходить крайне медленно и незаметно и тем не менее образовавшиеся даже в незначительном количестве продукты действия О. В. или его примесей на металлы вызывают каталитическое разложение всей массы продукта.

О. В., заключаемые в оболочку, являются обычно техническими продуктами, содержащими примеси. Разложение О. В. в металлической оболочке может явиться также в результате действия примесей на металл, приводящего к образованию тех же катализаторов разложения О. В.

Действие отдельных О. В. на металлы будет рассмотрено при изложении свойств каждого О. В. (ч. II).

Борьба с действием О. В. на металлическую оболочку возможна в четырех основных направлениях:

1) применением дополнительной оболочки, изолирующей О. В. от металла (так, в минувшую войну применялись стеклянные оболочки);

2) защитой металла каким-либо слоем, на который О. В. не действует (лак, эмаль, полуда и т. д.);



3) устранением примесей, обычно играющих большую роль в образовании катализаторов разложения О. В.;

4) применением особых веществ, так назыв. стабилизаторов, роль которых может заключаться в химическом связывании продуктов, вызывающих каталитическое разложение О. В.

### 3. Окисляемость О. В. кислородом воздуха.

Необходимо также учитывать и этот фактор, хотя большинство известных О. В. вполне стойки в этом отношении.

Когда О. В. применяются в аэрозольном состоянии, то, по сказанному выше, фактор этот может играть существенную роль.

### 4. Общая реакционность О. В.

Общая реакционность О. В. определяет собой три важных свойства О. В.:

нейтрализуемость,  
распознаваемость,  
взаимодействие с дымообразователями.

Чем более инертно в химическом отношении О. В., тем труднее подвергнуть его искусственному разложению (нейтрализации).

В этом отношении наиболее ценна способность О. В. противостоять обычным нейтрализаторам, принятым в военно-химической практике (щелочи, белильная известь).

Однако, за небольшим исключением, О. В. обладают значительной реакционностью, так как обычно токсическому действию сопутствует значительная химическая активность вещества.

Количество имеющихся исключений (напр., хлорпикрин  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ) невелико.

Легкая распознаваемость О. В. является также, очевидно, качеством нежелательным для О. В.

Для целей распознавания О. В. пользуются так называемыми индикаторами — веществами, дающими уже при ничтожных концентрациях О. В. реакцию с ним, связанную со значительным внешним эффектом (изменение цвета индикатора, выпадение цветных осадков и т. д.). Для реакционности О. В. легче, конечно, подыскать такой индикатор; хотя следует иметь в виду, что индикатор должен быть специфичен, т. е. давать соответствующий внешний эффект только с данным О. В. и ни с каким больше.

Распознаваемость О. В. стоит в связи не только с реакционностью О. В., но и с такими свойствами его, как запах и цвет.

Запах является физиологическим ощущением, но в основе его лежат как химические, так и физические свойства вещества.

Следует иметь в виду, что запах О. В. может обнаруживаться еще в тех его концентрациях, которые не производят токсикологического эффекта, и наоборот — в токсических концентрациях О. В. может не обнаруживать никакого или очень слабый запах.

Запах О. В. может быть произведен комбинацией безвредных веществ, с большим или меньшим сходством.

Он может быть также маскирован прибавлением каких-либо других пахучих веществ.

подавляющее большинство О. В. бесцветны в условиях их применения. Наличие окраски, равно как и запаха, является, разумеется, отрицательным свойством О. В.

В некоторых условиях боевого применения О. В. должны быть смешаны с дымообразующими веществами (хлорное олово  $\text{SnCl}_4$ , хлористый титан



$\text{TiCl}_4$ , четыреххлористый кремний  $\text{SiCl}_4$ , хлорсульфоновая кислота  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ , хлористый сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , серный ангидрид  $\text{SO}_3$  и т. п.).

Поэтому реакционноспособность О. В. по отношению к этим дымообразователям может иметь существенное значение.

## § 21. Химические факторы подбора новых О. В.

Химический подбор новых О. В. заключается в такой комбинации элементов в молекуле вещества, которая способна дать вещество с наибольшим токсическим эффектом.

Областью этих комбинаций элементов до сих пор являлась органическая химия как заключающая в себе наиболее сильные из известных ядов и как представляющая весьма широкий простор для указанных комбинаций.

Аналогичную, хотя и обратную по смыслу, задачу уже давно разрешает фармацевтическая химия (химиотерапия). Она стремится к подбору таких веществ, которые обладали бы наибольшей лечебной силой (поражающим действием для возбудителей болезней) при наименьшей токсичности для человеческого организма в целом.

Поэтому для подбора новых О. В. весьма целесообразно пользоваться теми путями, которыми идет химиотерапия, и тем обильным материалом, который она накопила во время П. Эрлиха и после него.

Известный исследователь в области химической терапии П. Эрлих так формулирует задачу (26): „Необходимо из веществ, обладающих известным действием, добывать гомологи и различные производные, исследовать действие каждого из них и, основываясь на полученных таким образом результатах, добывать лечебные вещества, обладающие все более и более благоприятными свойствами. Это значит — учиться целиться путем химических видоизменений“.

Совершенно та же задача — „целиться путем химических видоизменений“ — стоит перед химиком, синтезирующим боевые О. В.

Эта задача становится значительно более отчетливой при пользовании понятиями о токсофорах и ауксотоксах.

Токсофорами называют такие атомы или группировки атомов в молекуле соединения, которые определяют основной характер токсичности данного соединения.

Ауксотоксами называют такие атомы или группировки атомов в молекуле, которые, будучи связаны с токсофором, так или иначе видоизменяют действие токсофора (усиливают или ослабляют токсичность).

Таким образом, формулированная выше задача дифференцируется и схематически сводится к установлению сначала токсофоров, а затем к подбору таких ауксотоксов, которые в наибольшей степени усиливают действие токсофора.

Деление, аналогичное делению на токсофоры и ауксотоксы, мы имеем в ряде областей прикладной химии.

В химии красящих веществ, как известно, различают группу хромофоров, определяющую окрашенность данного соединения (напр., группа  $\text{N}=\text{N}$  — характерную для азокрасок) и группу ауксохромов, определяющую способность вещества красить, т. е. фиксироваться волокном ткани.

Такое же деление имеется в химии вкусовых веществ: глюкофору, определяющие сладкий вкус вещества, в химии пахучих веществ — премофору и т. д.

Термины „токсофор“ и „ауксотокс“ предложены в химиотерапии П. Эрлихом (27), а введены в химию отравляющих веществ В. М. Яценко (28).

Не всегда, однако, легко установить, какая группа или атом является токсофором и какая ауксотоксом. Это в сильнейшей степени осложняет задачу. Поэтому в настоящее время мы еще не можем сказать в отношении многих соединений о причине их токсичности. Мы не можем весьма часто изменять токсические свойства вещества в желательном нам направлении, как, напр., мы можем это сделать в химии красящих веществ в отношении окрашенности и красящей способности веществ.



Однако, ряд имеющихся данных о зависимости токсических свойств вещества от его химической структуры может облегчить задачу подбора новых О. В.

Необходимо заметить, что данные о зависимости токсических свойств вещества от его химической структуры, которые могут интересовать химию отравляющих веществ, значительно беднее тех, которые интересуют химиотерапию. Кроме того, эти данные сплошь да рядом весьма противоречивы. Все же они позволяют, хотя и довольно общо, наметить некоторые закономерности (29 — 31).

Работы о зависимости токсических свойств от химического строения с точки зрения О. В. ведутся сейчас с чрезвычайной интенсивностью в главнейших странах мира. Данные эти, однако, держатся в секрете и в литературу попадают очень немногие.

Лишне добавлять, какие грандиозные перспективы перед химией О. В. открывает детальная и всесторонняя разработка этого вопроса.

Случайные же открытия новых О. В. дело почти невозможное. Во всяком случае, за все время войны, несмотря на усиленные работы в этом направлении, ничего существенного достигнуто не было. В качестве О. В. применялись, главным образом, уже давно открытые вещества.

### 1. Влияние галоида.

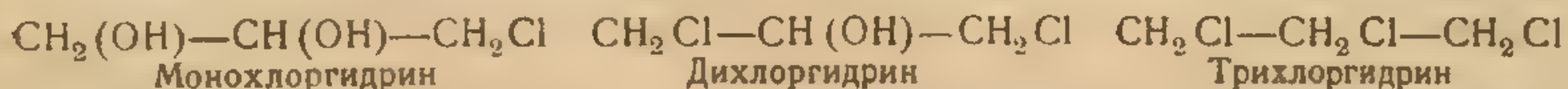
Введение галоида, как правило, резко повышает токсичность органических соединений.

По мере замещений водородных атомов в углеводородах галоидами идет возрастание токсичности.

Следующий ряд соединений написан в порядке возрастающей токсичности (32):



Аналогичную картину мы видим при замещении гидроксильных групп в глицерине хлором. Следующий ряд соединений написан также в порядке возрастающей токсичности (33):

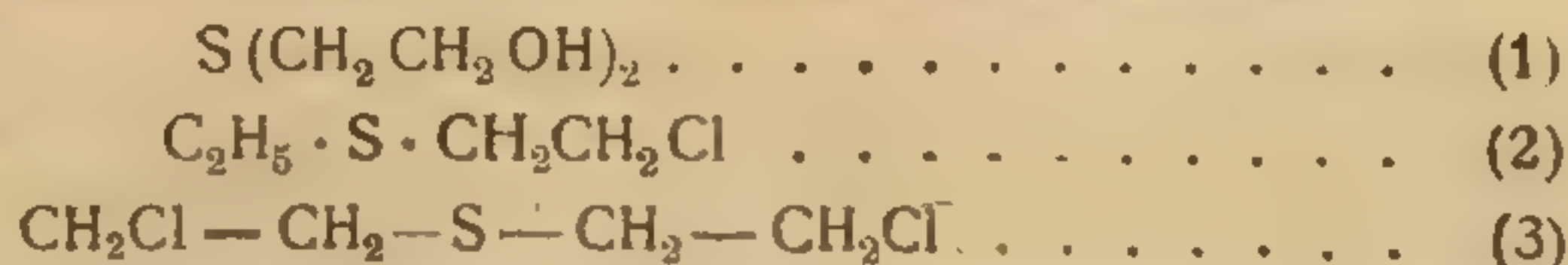


Так же влияет введение хлора и в одноатомные спирты. Наприм., трихлорпропиловый спирт значительно токсичнее изопропилового спирта (34).

При одинаковом количестве атомов хлора в молекуле производные хлоругольной кислоты ядовитее производных угольной кислоты (35).

Подобную картину мы видим и на соединениях серы.

Тиодигликоль (1) гораздо менее токсичен, чем  $\omega$ -хлордиэтилсульфид (2), а этот, в свою очередь, менее токсичен, чем  $\beta$ -дихлордиэтилсульфид (3):



Диэтилсульфид (4) почти индифферентен, замещение же двух водородов на атомы хлора дает соединение (3), обладающее сильной токсичностью.

Однако, дальнейшее замещение водородных атомов в соединении (3) на атомы хлора вызывает уже понижение токсичности (35).



Такого рода примеры, когда накопление галоидов только до известного предела повышает токсичность соединений, мы видим в ряде случаев.



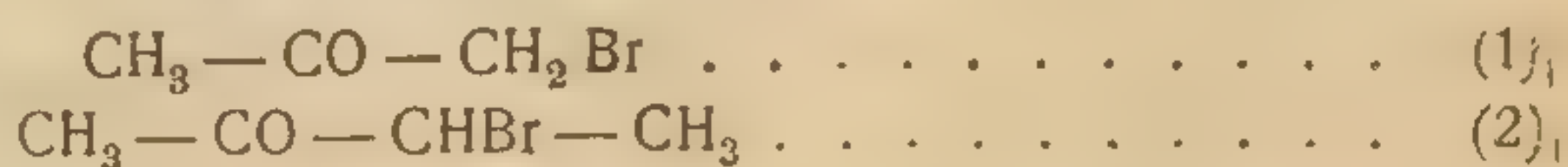
Так, трихлоруксусная кислота (1) почти не токсична, в то время как монохлоруксусная кислота (2) обладает заметной токсичностью (32):



То же имеет место и в эфирах хлоруксусной кислоты.

Положение галоидов в цепи углеродных атомов также имеет весьма существенное значение.

Так напр., бромацетон (1) примерно в 10 раз более сильное слезоточивое вещество, чем метил- $\alpha$ -бромэтилкетон (2).



В ароматических углеводородах большое значение имеет, производится ли замещение атомов водорода галоидами в ядре или в боковой цепи.

Так, напр., бромтолуол (1) не обладает никаким слезоточивым действием, в то время как бромистый бензил (2) обладает весьма значительным слезоточивым действием:



Введение брома или иода влияет, вообще говоря, аналогично введению хлора, хотя и более слабо. При слезоточивых веществах имеет место обратное, т. е. введение брома или иода придает соответствующим веществам большее слезоточивое действие, чем введение хлора.

## 2. Влияние гидроксильной группы.

Введение гидроксильных групп в соединения алифатического ряда понижает их токсичность. Чем больше гидроксильных групп введено в молекулу, тем слабее действие соединения. Так, одноатомные спирты действуют сильнее двуатомных, последние сильнее трехатомных (34).

Несколько менее определенно действие гидроксильных групп в ароматических соединениях.

## 3. Влияние карбоксильной и сульфоксильной групп.

Введение карбоксильной группы ( $\text{COOH}$ ) и сульфоксильной ( $\text{SO}_2\text{OH}$ ) группы, как общее правило, всегда понижает токсичность соединений (36).

## 4. Влияние цианогруппы (37).

Цианогруппа ( $\text{CN}$ ) может фигурировать, как известно, в двух таутомерных формах  $-\text{C}\equiv\text{N}$  нитрильная, и  $-\text{N}=\text{C}$  изонитрильная. Синильная кислота представляет собою смесь двух изомеров  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{H}-\text{N}=\text{C}$ . Изонитрильная группировка, как более ненасыщенная (см. влияние ненасыщенности), оказывает и большее влияние на токсичность соединений, чем нитрильная.

Так напр., дициан  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ , как содержащий только нитрильную группировку, в 8 раз менее токсичен, чем синильная кислота.

С другой стороны метилцианид  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}$  как содержащий только изонитрильную группировку, еще более токсичен, чем безводная синильная кислота.

В нитрилах общей формулы  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  токсичность возрастает с молекулярным весом и у ароматических соединений — сильнее, чем у алифатических, у ненасыщенных сильнее, чем у насыщенных.

Вступление второй цианогруппы в ненасыщенные соединения уменьшает их токсичность.



Напр., дицианацетилен  $\text{NCC} \equiv \text{CCN}$  в 5 раз менее токсичен, чем цианацетилен  $\text{HC} \equiv \text{CCN}$ .

В соединении с галоидами цианогруппа придает соединениям слезоточивые свойства. Таковы простейшие галоидные цианы: хлорциан  $\text{CNCl}$  и бромциан  $\text{CNBr}$ . Сильнейшее из известных слезоточивых веществ — бромбензилцианид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCN}$ , также содержит цианогалоидную группу.

### 5. Влияние нитрогруппы (38).

Присутствие нитрогруппы повышает токсичность соединений. Увеличение количества нитрогрупп лишь сначала повышает токсичность.

Введение метильных групп в ядро ароматических нитросоединений понижает их токсичность.

Присутствие галоида на ряду с нитрогруппами способно давать очень токсичные соединения, напр. хлорпикрин  $\text{CCl}_3\text{N}_2\text{O}$ , применявшийся в качестве О. В. Увеличение количества нитрогрупп и галоидных атомов повышает токсичность соединений, напр., тетрахлординитроэтан  $\text{NO}_2 - \text{CCl}_2 - \text{CCl}_2 - \text{NO}_2$  в несколько раз токсичнее хлорпикрина (39).

Нитрозогруппа (NO) влияет обычно аналогично нитрогруппе.

### 6. Влияние присутствия некоторых металлов и металлоидов.

Некоторые металлы и металлоиды, будучи введены в молекулы органического соединения, являются определенными носителями токсических свойств (токсофорами). Сюда относятся: мышьяк, сера, ртуть, сурьма, висмут, фосфор, свинец и некоторые другие.

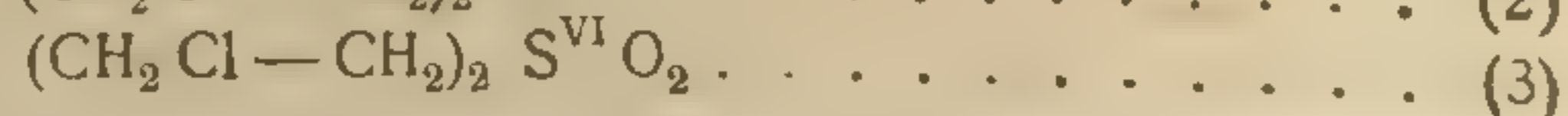
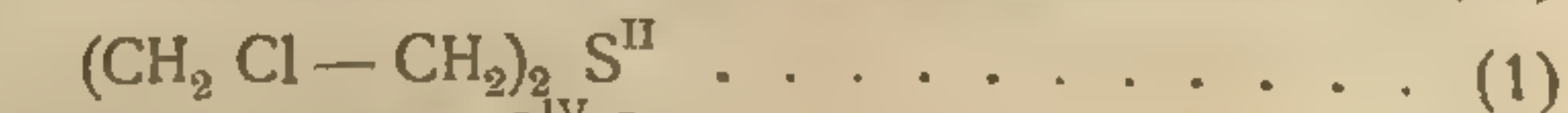
В тех случаях, когда элемент может обладать различной валентностью, наибольшей токсичностью обладают органические соединения, содержащие этот элемент с ненасыщенной валентностью.

Так напр., мышьяк, могущий фигурировать в своих соединениях в трехвалентной и псевдотрехвалентной формах, оказывает значительно большее влияние на токсичность, когда находится в трехвалентной форме. Так, окись метиларсина (1) во много раз токсичнее метиларсоновой кислоты (2), соли которой употребляются в качестве лекарственных веществ.



Из соединений серы, как общее правило, соединения типа  $\text{R}_2\text{S}^{\text{II}}$  ядовитее соединений  $\text{R}_2\text{S}^{\text{IV}}$ , а эти последние ядовитее, чем соединения  $\text{R}_2\text{S}^{\text{VI}}$  (40).

Из последнего правила имеются важные исключения: напр.  $\beta$ -дихлордиэтилсульфид (1) значительно токсичнее дихлордиэтилсульфоксида (2). Но дихлордиэтилсульфон (3) по своей токсичности не уступает соединению (1) (35)



Соединения типа  $\text{R}_2\text{Hg}$  обладают также значительной токсичностью, когда R — простейший алифатический или ароматический радикал. То же относится к соединениям типа  $\text{R}_4\text{Pb}$  и др. (41).



В органических соединениях с металлами и металлоидами влияние ауко-токсных групп проявляется особенно ярко. Они могут свести действие токсифора — металла или металлоида, — почти до нуля и поднять его на значительную высоту.

Это блестяще показал П. Эрлих на примере органических мышьяковых соединений. Это в известной степени показано и на органических соединениях серы. Но к более частным зависимостям, существующим для этих классов соединений между их токсичностью и химическим составом, мы еще вернемся в другом месте книги.

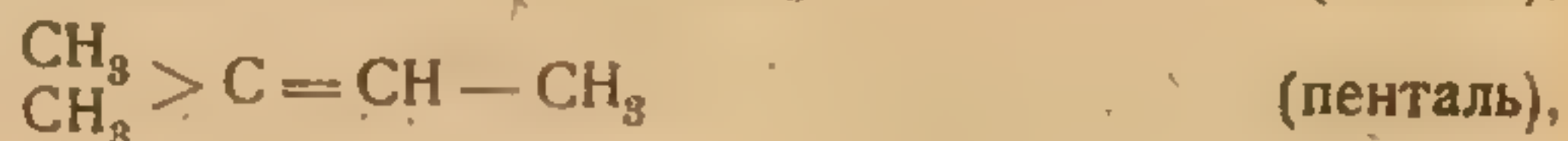
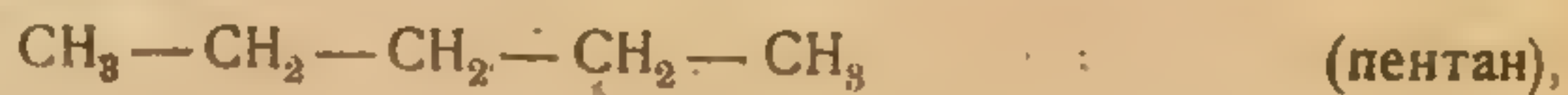
## 7. Влияние ненасыщенности.

Ненасыщенность соединений, характеризуемая присутствием в органических соединениях двойных и тройных связей, оказывает сильное влияние на токсичность соединений.

Так, ненасыщенные углеводороды действуют сильнее, чем насыщенные с тем же самым содержанием углеродных атомов.

Так, этилен действует сильнее этана. При этом эффект двойной связи сказывается в соединении с открытой цепью сильнее, чем в соединении с замкнутой цепью.

Так, из трех углеводородов:



сильнее всего действует пенталь, затем циклопентадиен и, наконец, насыщенный пентан (42).

В то время как, напр., пропиловый спирт (1) не обладает никаким токсическим действием, алиловый спирт (2) имеет уже заметное токсическое действие.



Пропиловый альдегид (1) не обладает удушающими свойствами, в то время как акриловый альдегид (2) обладает уже этими свойствами в такой мере, что употреблялся в качестве О. В.



Двуиодистый ацетилен  $\text{IC} \equiv \text{CI}$  является одним из сильнейших ядов.

Влияние ненасыщенного атома углерода, равно как и влияние ненасыщенности входящих в органическую молекулу металлов и металлоидов, мы видели в предыдущем изложении.

Роль ненасыщенности выступает особенно ярко при соединении ненасыщенных радикалов с элементами, присутствие которых само обуславливает токсические свойства. Таково, напр., соединение ненасыщенного хлорвинильного радикала ( $\text{ClCH} = \text{CH}$ ) с мышьяком в трехвалентной форме, дающее сильно токсичный льюисит ( $\text{ClCH} = \text{CH}$ )  $\text{AsCl}_2$ . Присутствие галоида, связанного с мышьяком в этом соединении, еще больше усиливает его токсические свойства.



Впрочем, это правило также не лишено исключений, с которыми в своем месте мы еще встретимся.

В равной мере нельзя утверждать, что всякое ненасыщенное соединение обязательно токсично.

Так, непредельные жирные кислоты (подсолнечное масло) даже употребляются в пищу человеком.

### 8. Влияние изомерии (43).

Изомерия органических соединений также оказывает влияние на токсические свойства.

Это влияние уже сказывается в оптических изомерах. Как известно, оптическая изомерия основана исключительно на различии распределения в пространстве вокруг несимметричного атома углерода совершенно тех же самых во всем остальном групп. Тем не менее оказывается, обычно, что наиболее сильным действием обладает соединение, вращающее плоскость поляризации влево, наиболее слабым — вращающее ее вправо, промежуточным по силе оказывается оптически недеятельное соединение.

Примеры адреналина и никотина вполне подтверждают это положение.

Еще более заметно влияние изомерии, вызванное относительным положением замещающих групп в ароматических углеводородах.

Мета-, орто- и пара-производные ароматических углеводородов всегда различаются по своим токсическим свойствам.

Так например, у крезолов наиболее сильное действие оказывает пара-крезол, затем идет орто- и, наконец, мета-. У других соединений это отношение бывает несколько иным. Например, у диоксибензолов  $C_6H_4(OH)_2$  орто-соединение (пирокатехин) оказывается более сильным, пара-соединение (гидрохинон) более слабым и мета- (резорцин) слабейшим из них.

Необходимо указать, что на приведенные данные о зависимости токсического действия от химической структуры, представляющие собою наиболее общие закономерности, все же нельзя смотреть как на абсолютные правила. Следует иметь в виду как весьма большое количество имеющихся исключений, так и то, что сплошь да рядом изменения токсического действия при изменении химической структуры, вызывается изменением физических свойств (растворимость, поверхностное натяжение, способность к адсорбции), а это последнее может иметь решающее значение для степени токсичности вещества.

## § 22. Химическая классификация О. В.

Классифицировать известные О. В. можно по различным признакам, в зависимости от того, какие свойства О. В. положить в основу такой классификации, и от того, каким практическим целям такая классификация должна служить.

Естественно, что для целей боевого применения О. В. наиболее рациональной будет классификация по характеру применения, для целей изучения действия О. В. на организм человека — по характеру этого действия, и, наконец, для изучения химической природы О. В. и методов их получения — классификация химическая.

Классификацию по характеру применения дает тактика химической борьбы, по действию на организм — токсикология О. В., химия и технология О. В. должны пользоваться классификацией химической.

Существует еще производственная классификация О. В. (напр., классификация Аксенова) (44). В ней, как характерные признаки, берутся или отрасли химической промышленности, используемые для производства О. В., или сырье для них (напр., О. В., получающиеся из продуктов сухой перегонки дерева, сухой перегонки каменного угля, содержащие мышьяк и т. д.).



Такая классификация является крайне неопределенной. Одно и то же О. В. можно получить, пользуясь различными исходными материалами. Развитие химии и технологии открывает все новые пути для получения О. В., и производственная классификация должна непрерывно нарушаться.

Впервые химическая классификация О. В. была предложена в 1918 г. проф. Чугаевым (45).

Наиболее рациональная химическая классификация предложена В. М. Янковским в 1925 г. (28), а затем уточнена В. В. Некрасовым (46).

В основе ее лежит химическое строение О. В. и связь этого строения с токсическими свойствами, поскольку такая связь может быть установлена при современном состоянии этой области знания. Слабое развитие этой области влечет за собой и значительное несовершенство классификации, но принципиальные ее основы — бесспорны.

По этой классификации в одну группу включаются О. В., имеющие одинаковые или близкие токсифоры. Внутри же группы устанавливается разделение по химической функции соединений.

Таких групп насчитывается шесть.

1. О. В., токсифор которых — атом галоида.

Сюда относятся:

- а) свободные галоиды (хлор, бром),
- б) галоидозамещенные ароматические углеводороды (хлористый бензил, бромистый бензил, иодистый бензил, бромбензилцианид),
- в) галоидозамещенные простые эфиры (дихлорметиловый эфир, диброметиловый эфир).

2. О. В., токсифор которых — двухвалентный углерод.

Сюда относится пока только окись углерода.

3. О. В., токсифор которых — карбонильная группа.

Сюда относятся:

- а) хлорангидриды кислот (фосген),
- б) хлоругольные эфиры (дифосген),
- в) галоидозамещенные кислоты и их эфиры (этиловый эфир хлоруксусной и бромуксусной кислоты),
- г) галоидозамещенные кетоны (хлорацетон, бромацетон, хлорацетофенон, бромацетофенон),
- д) альдегиды (акролеин).

4. О. В., токсифор которых — атом серы.

Сюда относятся:

- а) меркаптаны (перхлорметил-меркаптан),
- б) тиофосген,
- в) хлорангидриды и эфиры серной кислоты (хлорсульфоновая кислота, диметилсульфат),
- г) сульфиды (дихлордиэтилсульфид — иприт).

5. О. В., токсифор которых — атом азота.

Сюда относятся:

- а) нитросоединения (хлорпикрин),
- б) цианистые соединения (синильная кислота, хлорциан, бромциан),
- в) изонитрилы и их производные (фенилкарбиламинхлорид).



о. О. В., токсифор которых — атом мышьяка.

Сюда относятся:

- а) неорганические соединения мышьяка (трихлористый мышьяк),
- б) алифатические соединения мышьяка (метилдихлорарсин, этилдихлорарсин, хлорвиниларсины — „люисит“),
- в) ароматические соединения мышьяка (фенилдихлорарсин, дифенилхлорарсин, дифенилцианарсин),
- г) гетероциклические соединения мышьяка (фенарсазин-гидрохлорид — адамсит).

Разъяснения, относящиеся к приведенной классификации, будут даны при рассмотрении каждой группы О. В.

#### ГЛАВА IV.

### Токсикологическая характеристика О. В. <sup>1)</sup>

#### § 23. Характер токсического действия О. В.

Отравляющие вещества могут проникать в организм через:

- 1) органы дыхания,
- 2) слизистые оболочки,
- 3) кожу,
- 4) пищеварительный канал.

Если О. В., проходя в человеческий организм по одному из указанных путей, оказывает свое действие на весь организм, будучи всосано в кровь, то говорят, что О. В. обладает общим действием (таковы например окись углерода и синильная кислота).

Если же, прежде чем оказать свое действие на весь организм, О. В. поражает тот или иной из вышеуказанных путей своего проникновения, то говорят, что О. В. обладает местным действием.

О. В. могут обладать одновременно как общим действием, так и местным (вернее, всякое местное действие всегда в конце концов связано с общим), при чем соотношение силы этих видов действия О. В. может быть весьма различно.

О. В. разделяются на быстродействующие, т. е. оказывающие свой эффект, немедленно (например, синильная кислота), и замедленнодействующие, т. е. такие, для обнаружения эффекта воздействия которых требуется некоторый период (например, фосген, иприт).

Наконец, О. В. разделяются на способные и неспособные к кумулятивному действию.

Под кумулятивным действием О. В. разумеют такое их действие, когда О. В. при постепенном введении в организм как бы накапливается в последнем. Эффект воздействия таких О. В. будет зависеть, очевидно, от времени экспозиции в отравленной атмосфере т. е. от времени, в течение которого будет происходить накопление О. В. в организме.

По характеру своего воздействия на человеческий организм О. В. могут быть разделены на следующие группы (классификация проф. А. А. Лихачева (47)).

##### 1. Отравляющие.

- а) Общего действия. Таковы синильная кислота и окись углерода.
- б) Удушающие. Действие этих О. В. обусловлено главным образом местным поражением дыхательного аппарата. Таковы хлор, фосген, дифосген и др.
- в) Отравляющие нарывные. Это те О. В., которые при общем отравляющем (удушающем) действии имеют еще нарывное (некротизирующее) действие на кожу. Таковы иприт и люисит.

##### 2. Раздражающие

Эти вещества обладают в большинстве случаев также общим ядовитым действием, но для получения раздражающего эффекта требуется гораздо более слабая концентрация, чем нужно для получения общего отравления.

<sup>1)</sup> Изложение токсикологии О. В. не входит в задачу автора. Мы касаемся здесь и будем касаться впредь этих вопросов лишь постольку, поскольку это называется целью изложения.



Эта группа разделяется на:

- а) раздражающие все слизистые оболочки (напр. хлорпикрин),
- б) слезоточивые (лакриматорные), например бромбензилцианид, хлорацетофенон,
- в) чихательные, например дифенилхлорарсин.

## § 24. Сила токсического действия О. В.

Сила токсического действия О. В. ( $z$ ) определяется как отношение минимального весового количества О. В., необходимого для отравления ( $p$  мг) к весу тела объекта отравления ( $P$  кг):

$$z = \frac{p}{P}.$$

Для О. В., обладающих кумулятивным действием и действующих через дыхательные пути, действующая масса О. В., поступающая в организм через органы дыхания ( $p$ ), определяется как произведение

$$p = C \cdot A \cdot t,$$

где

- $C$  — весовая концентрация О. В. в мг/куб. м,
- $A$  — число куб. м воздуха, вдыхаемых в одну минуту,
- $t$  — число минут, в течение которых вдыхается отравленный воздух.

$$z = \frac{p}{P} = \frac{C \cdot A \cdot t}{P}.$$

Так как  $\frac{A}{P}$  для данного объекта есть величина постоянная, то

$$\frac{P}{A} \cdot z = C \cdot t = W = \text{const},$$

или

$$C \cdot t = W \text{ (формула Габера),}$$

где  $W$  — коэффициент токсического действия, или в случае если результатом отравления является смерть, то коэффициент смертоносного действия.

Отсюда понятно, что, чем меньше величина  $W$ , тем токсичнее О. В.

Если, например, коэффициент смертоносного действия фосгена ( $W$ ) равен 450, то это значит, что минутное вдыхание воздуха, содержащего 450 мг/куб. м фосгена влечет за собой смерть, равно как, напр. 10 минутное вдыхание воздуха с концентрацией 45 мг/куб. м фосгена или 45-минутное вдыхание 10 мг/куб. м этого же О. В.

С другой стороны, так как в течение 1 минуты человек вдыхает в среднем 8 л воздуха, а смерть наступает при вдыхании воздуха с концентрацией 450 мг/куб. м фосгена в течение 1 минуты, то за это время человек вдохнет

$$\frac{8 \cdot 450}{1000} = 0,36 \text{ мг фосгена.}$$

ТАБЛИЦА 15.

Коэффициенты смертоносного действия различных О. В.  
( $W = C \cdot t$ ).

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| Хлор                                  | 7 500 |
| Фосген                                | 450   |
| Дифосген                              | 500   |
| Иприт                                 | 1 500 |
| Хлорпикрин                            | 2 000 |
| Перхлорметилмеркаптан                 | 3 000 |
| Бромистый ксилит                      | 6 000 |
| Этиловый эфир бромуксусной кислоты    | 3 000 |
| Этиловый эфир иодуксусной кислоты     | 1 500 |
| Хлорацетон                            | 3 000 |
| Бромацетон                            | 4 000 |
| Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты | 2 000 |

Для О. В. раздражающего действия, общее действие которых невелико, существенными являются:

- 1) наименьшая концентрация, вызывающая раздражение. Ниже приводится таблица наименьших концентраций для различных лакриматоров, при которых уже наблюдается слезоточивое действие.



ТАБЛИЦА 16.

Наименьшая концентрация лакриматоров, вызывающая слезотечение в мг/куб. м.

|   |      |
|---|------|
| Бромбензилцианид . . . . .                  | 0,3  |
| Хлорацетофенон . . . . .                    | 0,3  |
| Мартонинт . . . . .                         | 1,2  |
| Этиловый эфир иодуксусной кислоты . . . . . | 1,4  |
| Бромацетон . . . . .                        | 1,5  |
| Бромистый ксилит . . . . .                  | 1,8  |
| Бромистый бензил . . . . .                  | 4,0  |
| Бромметилэтилкетон . . . . .                | 11,0 |
| Хлорацетон . . . . .                        | 18,0 |
| Хлорпикрин . . . . .                        | 19,0 |

2) Концентрации, характеризующие предел невыносимого действия, т. е. минимальное количество раздражающего О. В., способное сделать невозможным пребывание человека более одной минуты в зараженной атмосфере, вследствие эффекта раздражения.

Ниже приводится значение таких концентраций для ряда раздражающих О. В.

ТАБЛИЦА 17.

Концентрации мг/куб. м.

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Дифенилцианарсин . . . . .      | 0,25 |
| Дифенилхлорарсин . . . . .      | 1—2  |
| Акролеин . . . . .              | 70   |
| Дихлорметилловый эфир . . . . . | 50   |
| Хлорпикрин . . . . .            | 60   |
| Метилдихлорарсин . . . . .      | 25   |
| Бромацетон . . . . .            | 100  |
| Этилдихлорарсин . . . . .       | 5—10 |

## ГЛАВА V.

### Производственно-технические основания оценки О. В.

#### § 25. Массовость производства О. В.

Только те О. В. могут быть введены на вооружение армии, производство которых в состоянии быть обеспеченным в масштабах, характерных для современной войны.

Для того чтобы иллюстрировать эти масштабы, ниже приводятся цифры, характеризующие размеры производства О. В. в Германии в войну 1914—18 гг. (48).

ТАБЛИЦА 18.

Размеры производства О. В. Германией в войну 1914—18 гг.

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| Иприт . . . . .                   | 9 000 тонн |
| Дифенилхлорарсин . . . . .        | 3 000 »    |
| Этилдихлорарсин . . . . .         | 1 100 »    |
| Фосген . . . . .                  | 11 000 »   |
| Дифосген . . . . .                | 15 600 »   |
| Хлорпикрин . . . . .              | 7 100 »    |
| Разных слезоточивых О. В. . . . . | 1 570 »    |
| Фенилкарбиламинхлорид . . . . .   | 720 »      |
| Прочих О. В. . . . .              | 700 »      |

Будущая война предъявит, очевидно, спрос на еще большие массы О. В. Для производства больших масс того или иного О. В. необходимы следующие условия:

1) Наличие в стране достаточных сырьевых ресурсов, могущих быть использованными для производства данного О. В. и доступных по цене.



- 2) Простота технологии О. В. и дешевизна изготавливаемого О. В.
- 3) Возможность приспособить для производства О. В. во время войны какое-либо из существующих мирных производств.
- 4) Применение О. В. для мирных надобностей или, во всяком случае, базирование производства О. В. на полупродуктах, имеющих достаточно широкое мирное применение.

Первые два пункта не нуждаются в дополнительных пояснениях. Вторые же два обусловлены связью между технологией О. В. и технологией продуктов мирной химической промышленности и заслуживают того, чтобы на них остановиться подробнее.

## § 26. Связь производства О. В. с мирной химической промышленностью (49, 50).

Совершенно очевидно, что ни одно государство в мирное время не может содержать широко развитую промышленность О. В. Это объясняется как экономическими соображениями, так и тем, что при быстром развитии современной техники и неопределенности сроков войны нельзя быть гарантированным от того, что ко времени войны не будет предложено новых О. В., более рациональных для применения, чем те, производство которых уже поставлено. Наконец, методы изготовления О. В. также претерпевают быстрое изменение.

Почти все производство О. В. поэтому должно строиться в военное время на мобилизации мирной химической промышленности.

Однако связь производства О. В. с производством и потреблением продуктов мирного применения не обеспечивается автоматически. Для этого требуется, с одной стороны, непрерывная работа над технологией О. В. с целью все большего и большего ее приспособления к технологии мирных производств, а с другой стороны, такое регулирование развития мирной химической промышленности государством, которое обеспечивает развитие производств, с наибольшей легкостью могущих быть приспособленными в военное время для целей производства О. В. Это в свою очередь требует укоренения в мирное потребление (промышленное и бытовое) ряда новых продуктов взамен уже вошедших в обиход (напр. Америка заменяет потребление глицерина потреблением этиленгликоля, важного в производстве иприта). Это достигается как политикой цен, так и соответствующей пропагандой.

Следующая таблица иллюстрирует связь между продуктами мирной промышленности и их потреблением и производством О. В.

ТАБЛИЦА 19.

Использование главных исходных продуктов для получения О. В. в мирной жизни.

| Главнейшее мирное использование.  | Х л о р. | Значение для в.-х. промышленности.  |
|---|----------|---|
| 1. Получение хлорной извести, хлоратов и отбеливающих жидкостей в текстильном и писчебумажном производстве. | }        | Для получения хлорной извести и подавляющего большинства О. В.  |
| 2. Получение брома.   |          |   |
| 3. Экстрагирование золота.  |          |   |
| 4. Дезинфекция.   |          |   |
| 5. Для борьбы с вредителями с.-х.   |          |   |
|   | Б р о м. |   |
| 1. Фото-кино промышленность.  | }        | Для получения бромацетофенона, бромистого циана, метил-дибром-этилкетона, бромацетона, бромбензилцианида, бромистого ксилита. |
| 2. Дезинфекция.   |          |   |
| 3. Фармацевтическая промышленность.   |          |   |
| 4. Получение анилиновых красок (эозин, бром-индиго).  |          |   |
| 5. Экстрагирование золота.  |          |   |
| 6. Кожевенное дело.   |          |   |
| 7. Бромистые соли.  |          |   |



### Метиловый спирт.

1. Производство лаков и политуры.
2. Производство метилового эфира для холодильных машин.
3. Денатурация спирта.
4. Консервирование белка.

Для получения дифосгена, диметилсульфата, метилового эфира цианоугольной кислоты.

### Ацетон.

1. Желатинизация нитроклетчатки.
2. Получение целулоида и пластических масс.
3. Красочная и лаковая промышленность.
4. Сгущение ацетилена.
5. Производство хлороформа и иодоформа.

Для получения хлорацетона и бромацетона.

### Уксусная кислота.

1. Получение хлоруксусной кислоты.
2. Получение швейнфуртской зелени и др. медьсодержащих минеральных красок.
3. Фабрикация декстрина.
4. Фабрикация искусственного шелка.
5. Приготовление столового уксуса.
6. Получение уксусного ангидрида.

Для получения этилового эфира бромуксусной кислоты, этилового эфира иодуксусной кислоты и хлорацетофенона.

### Хлоруксусная кислота.

1. Получение индиго.
2. Получение гликолевой кислоты.

Для получения хлорацетофенона.

### Формалин.

1. Дезинфекция.
2. Фабрикация искусственного рога.
3. Бумажная промышленность.
4. Фабрикация искусственного шелка.
5. Кожевенное производство.
6. Фабрикация искусственных смол.
7. Красочное производство (парафуксин, пиронин и т. д.).

Для получения дихлорметилового эфира.

### Анилин.

1. Получение красителей (фуксин, анилино-синяя, анилин-черная и т. д.).
2. Получение пластических масс.

Для получения адамситы, дифенилхлорарсина, фенилкарбиламинхлорида.

### Ацетилен.

1. Освещение.
2. Автогенная сварка.
3. Фабрикация технически важных растворителей (трихлор-тетрахлор-гексахлорэтан).
4. Получение ацетальдегида.

Для получения льюисита.

### Этилен.

1. Получение этилового спирта.
2. Получение этилен-гликоля.
3. Получение формальдегида.

Для получения иприта.

### Белый мышьяк.

1. Получение различных красок (швейнфуртской зелени, шеелевской зелени).
2. Стекольное производство.
3. Медицинская и ветеринарная практика.
4. Получение мышьяковых солей для борьбы с вредителями с.-х.

Для получения всех мышьяковых О. В.

### Хлористая сера.

1. Холодная вулканизация каучука.
2. Получение четыреххлористого углерода.
3. Извлечение золота из руд.
4. Получение безводных хлористых металлов.

Для получения иприта.



Связь между промышленностью О. В. и мирной химической промышленностью заставляет главнейшие государства стимулировать развитие наиболее важных, с этой точки зрения, отраслей мирной химической промышленности.

Сюда относятся:

1. Развитие красочной промышленности, так как многие отрасли этой промышленности могут быть легко приспособлены для производства О. В.

2. Промышленность перегонки каменного угля, так как она дает важные не только с точки зрения О. В., но и с точки зрения взрывчатых веществ ароматические углеводороды.

3. Промышленность сухой перегонки дерева, так как она дает метиловый спирт, ацетон, уксусную кислоту и т. д., необходимые исходные продукты в производстве многих О. В.

4. Промышленность галоидов.

5. Добывающая промышленность серы и мышьяка, дающая сырье для производства иприта и всей группы мышьяковых О. В.

6. Красочная промышленность, дающая ряд важных полупродуктов для производства О. В. (хлористый бензил, диметилсульфат, диазобензол и др.).

ТАБЛИЦА 20 (48).

Развитие мировой химической промышленности в тоннах в год.

| Названия стран      | Х л о р |         | С е р а |         | Мышьяк  |         | К р а с к и |         |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------------|---------|
|                     | 1913 г. | 1925/26 | 1913 г. | 1925 г. | 1913 г. | 1925 г. | 1913 г.     | 1925 г. |
| Германия . . . . .  | 19 911  | 75 000  | —       | —       | 1 892   | 3 000   | 137 000     | 75 000  |
| Франция . . . . .   | 1 500   | 38 000  | 2 000   | 3 000   | 1 500   | 4 275   | 2 000       | 15 000  |
| Англия . . . . .    | —       | 32 000  | —       | —       | 1 716   | 1 631   | 5 000       | 19 000  |
| С.-А. С. Ш. . . . . | —       | 165 000 | 499 009 | 143 200 | 2 280   | 11 250  | 3 000       | 40 000  |

Идеальным разрешением вопроса о производстве О. В. является возможность широкого применения уже готового О. В. в мирной жизни.

Однако такая возможность существует лишь в очень редких случаях, главным образом, для целей борьбы с вредителями сельского хозяйства (хлор-синильная кислота, хлорпикрин) и в очень редких случаях для промышленных целей (галоиды, синильная кислота, фосген).

## § 27. Удобство хранения и транспорта О. В.

Возможность длительного хранения О. В. входит также составным элементом в его производственно-техническую оценку. Такая возможность обеспечивается отсутствием взаимодействия О. В. со стенками содержащей его тары, обычно металлической. Об этом уже говорилось при рассмотрении действия О. В. на металлы.

Некоторые О. В. обладают способностью к самопроизвольному уплотнению (акролеин), другие же подвергаются изменению от невыясненных причин (напр. взрывы синильной кислоты).

Транспортировка О. В. должна совершаться по особым правилам как опасного груза.

Если же транспорт О. В. требует особо сложных приспособлений или если правила его перевозки должны сильно отличаться от правил перевозки других опасных грузов, то это входит большим минусом в производственно-техническую оценку О. В.



## § 28. Заключение о пригодности О. В.

Изложенное в главах I, II и III показывает, какой совокупности сложных и разнообразных требований должно удовлетворять О. В.

Резюмируя сказанное, укажем на основные этапы пути, которые должно пройти О. В. до принятия его на вооружение армии.

1) Синтез в лаборатории (руководящая нить — зависимость токсических свойств от химического строения).

2) Токсическое испытание, имеющее целью выяснить характер действия О. В. и действующие концентрации.

3) Исследование физических и химических свойств О. В., имеющее целью выяснить на основе токсикологических данных:

а) характер применения О. В. (для заражения местности или для введения в атмосферу), для чего необходимо определение летучести, точки кипения и персистентности;

б) если для введения в атмосферу, то в каком состоянии: парообразном или аэрозольном;

в) если в парообразном, то необходимо определить плотность О. В. в парообразном состоянии;

г) если в аэрозольном состоянии, то необходимо определить стабильность аэрозоля О. В.;

д) если для заражения местности, то тщательное исследование гидролитической стойкости;

4) исследование действия О. В. на оболочку;

5) полигонные испытания О. В., имеющие целью проверить в поле данные лабораторных исследований;

6) производственно-техническая оценка О. В.; обработка лабораторного метода синтеза в смысле выяснения всех данных, необходимых для производства О. В. в большом масштабе, и наибольшего приспособления к технологии какого-либо из мирных производств. Выяснение цены О. В. при массовом производстве;

7) длительное и тщательное выяснение поведения О. В. в условиях хранения.

Следует иметь в виду, что почти всегда О. В. не удовлетворяет полностью всем предъявляемым к нему требованиям, и приходится решать вопрос о введении О. В. на вооружение армии путем учета всех его отрицательных и положительных сторон.

## § 29. Смеси отравляющих веществ.

Отравляющие вещества чаще всего применяются не в виде индивидуальных веществ, а в смесях с другими О. В. или же с нейтральными с токсической точки зрения веществами.

Составление смесей может преследовать следующие цели:

1) создать комбинированный токсикологический эффект,

2) повысить или понизить упругость паров смеси по сравнению с соответствующей величиной для индивидуальных веществ,

3) увеличить плотность облака О. В. (напр. смесь хлора с фосгеном),

4) улучшить способность к образованию аэрозоля,

5) замаскировать запах О. В.,

6) понизить температуру замерзания (напр., смесь иприта с четыреххлористым углеродом),

7) затруднить распознавание химической природы применяемого О. В.,

8) сделать более удобным снаряжение снарядов (напр. смесь бромбензилцианида с хлорпикрином).

Смеси О. В. должны пройти испытания, указанные в пп. 2, 3 и 7 предыдущего параграфа, а также испытания взаимодействия составных частей смеси.



## ЧАСТЬ II.

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.

### ГЛАВА I.

#### Первая группа отравляющих веществ.

##### § 30. Свободные галоиды.

###### I. ХЛОР — $\text{Cl}_2$ . Молекулярный вес 70,9.

Хлор был впервые применен на полях сражений немцами в минувшую войну в начале 1915 года. Его применением открылась эра химической войны. С тех пор многие другие О. В. оттеснили хлор как О. В. на задний план. Тем не менее хлор продолжает играть основную роль в промышленности О. В., так как входит составной частью в большинство известных О. В.

###### Получение хлора.

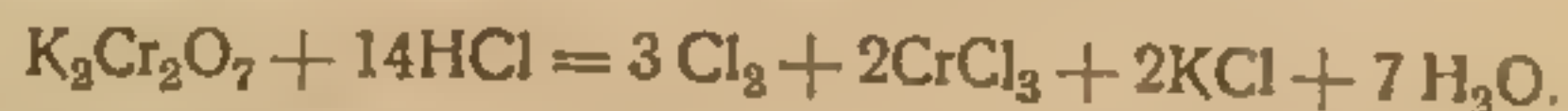
Для получения хлора в лабораториях существует большое количество разнообразных методов, известных из неорганической химии.

Главнейшими из этих методов являются:

а) Действие соляной кислоты на перекись марганца:



б) Действие соляной кислоты на бихромат калия:



в) Электролиз расплавленного хлористого серебра, при чем получается химически чистый и сухой хлор.

Обычно же в лабораториях пользуются, при надобности в хлоре, готовыми стальными баллонами с жидким хлором, поступающими в продажу.

Для промышленного получения хлора существуют два основных метода:

А. Получение из соляной кислоты.

Б. Электролитическое получение.

Первый из указанных методов экономически связан с производством Леблановской соды, так как для получения хлора утилизируется отбросная соляная кислота, образующаяся при получении сульфата.

С начала текущего столетия получает широкое распространение метод электролитического получения хлора, вытесняющий почти повсеместно вышеуказанный способ. Однако, в случае наличия отбросной соляной кислоты, дороговизны электроэнергии и отсутствия потребности в щелочи, метод получения из соляной кислоты может в известных случаях оказаться рентабельным.



### А. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ИЗ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

Получение хлора из соляной кислоты осуществляется окислением последней при помощи богатых кислородом соединений (лучше всего перекисью марганца) с последующей регенерацией использованной перекиси марганца по

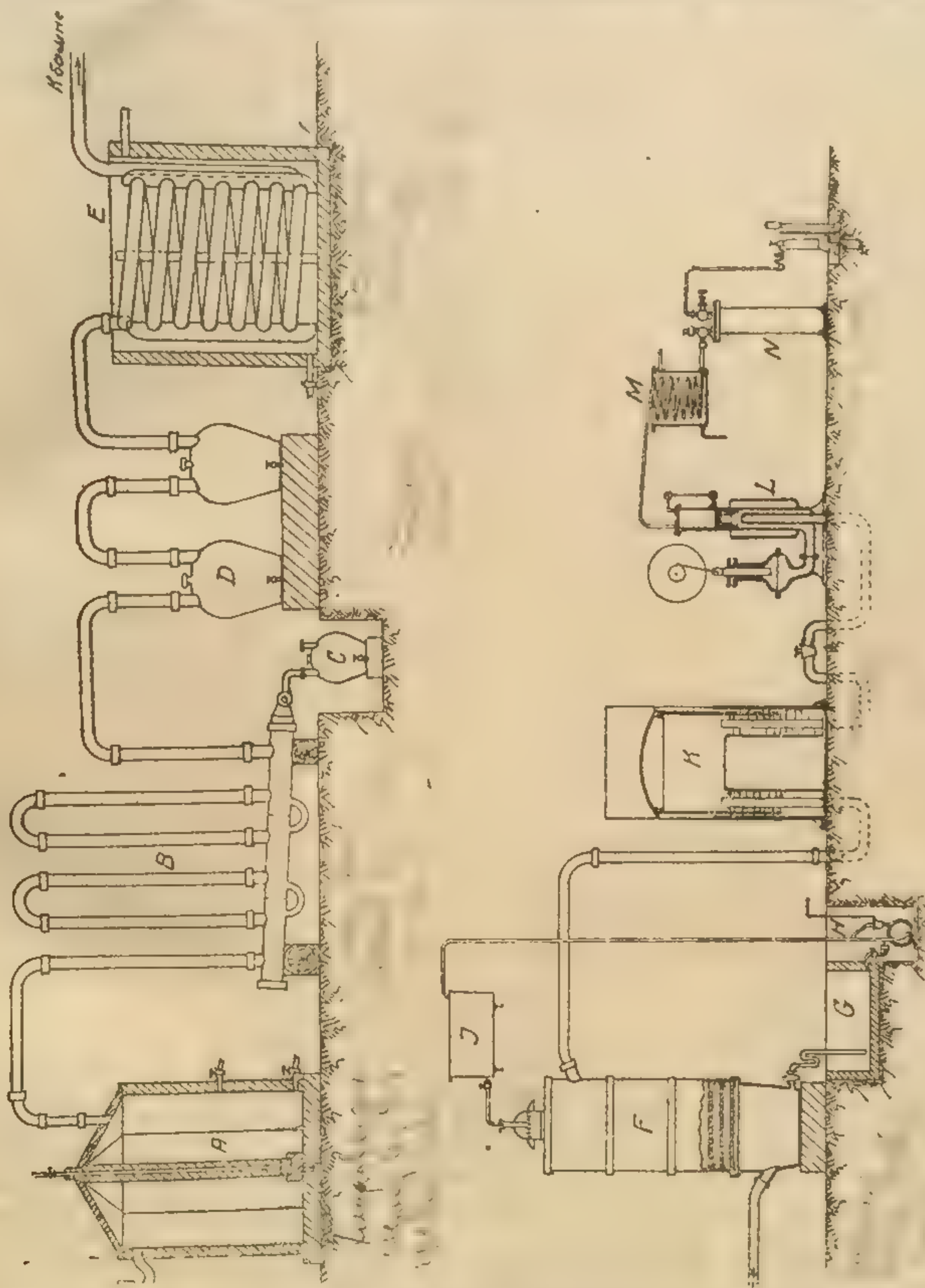


Рис. 14. Получение хлора по Вельдону

Вельдону или же окислением хлористого водорода помощью кислорода воздуха в присутствии контактов по Дикону.

а) Производство по Вельдону (51, 52). Это производство потеряло в значительной мере свое значение и сохранилось лишь на небольших предприятиях, потребляющих производимый ими хлор на месте.

Схема производства дана на рис. 14 (53).



# А. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ИЗ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ.

Получение хлора из соляной кислоты осуществляется окислением последней при помощи богатых кислородом соединений (лучше всего перекисью марганца) с последующей регенерацией использованной перекиси марганца по

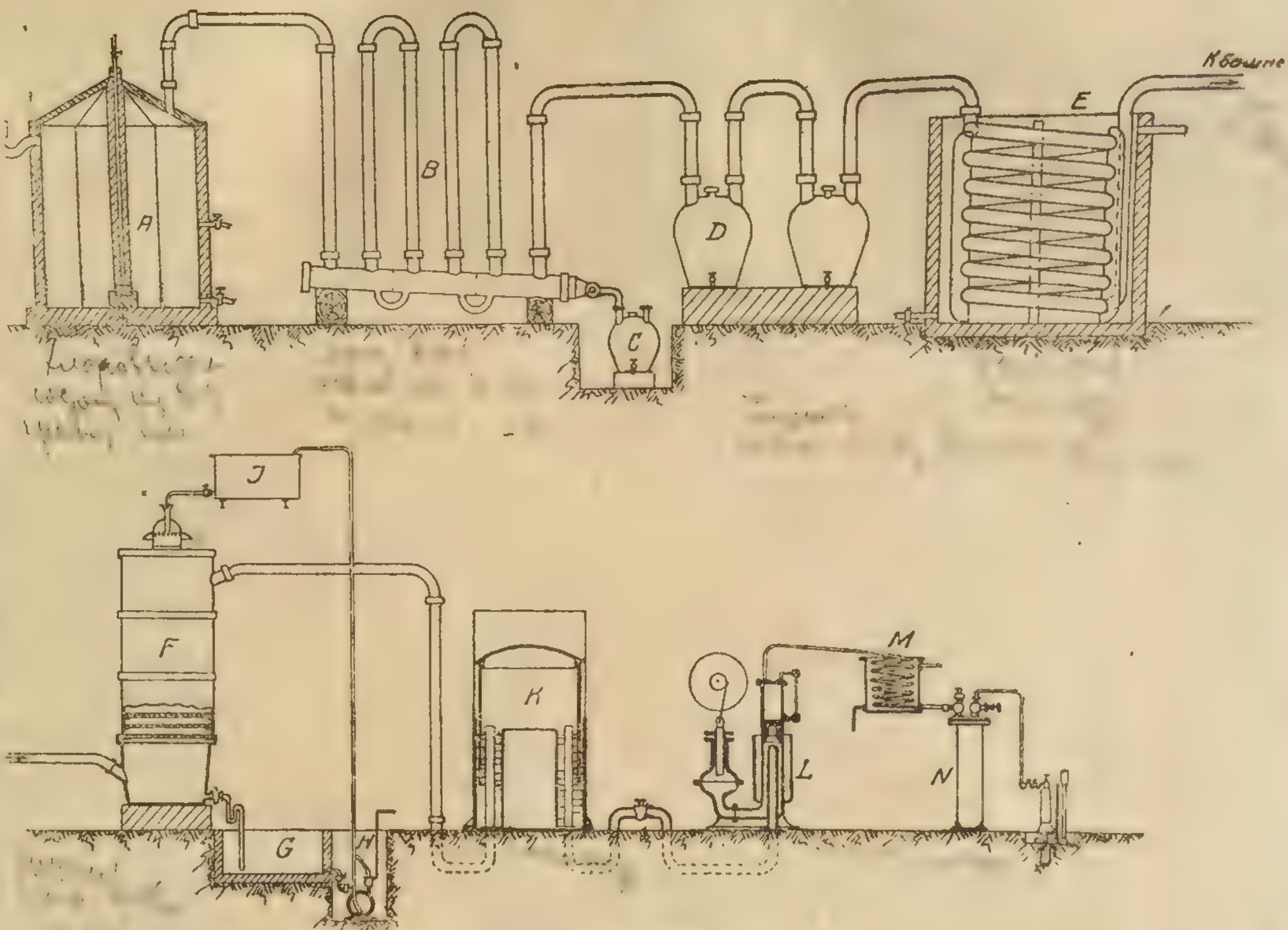


Рис. 14. Получение хлора по Вельдону.

Вельдону или же окислением хлористого водорода помощью кислорода, воздуха в присутствии контактов по Дикону.

а) Производство по Вельдону (51, 52). Это производство потребовало в значительной мере свое значение и сохранилось лишь на небольших предприятиях, потребляющих производимый ими хлор на месте.

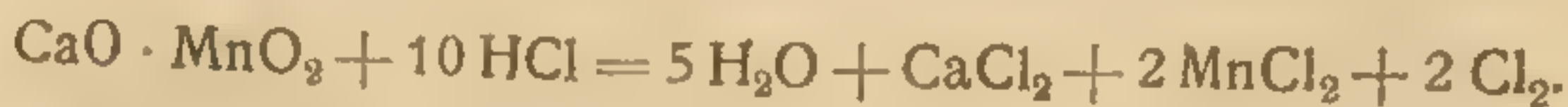
Схема производства дана на рис. 14 (53).



Хлоровыделитель *A* представляет собою сосуд, полный внутри и составленный из 6—8 соединенных между собою песчаниковых или гранитных плит и снабженный приводящими и отводящими трубами из шамотной глины.

Сначала наполняют хлоровыделитель соляной кислотой, затем постепенно прибавляют вычисленное количество Вельдоновского ила (регенерированной перекиси марганца), достигая таким образом равномерного выделения хлора.

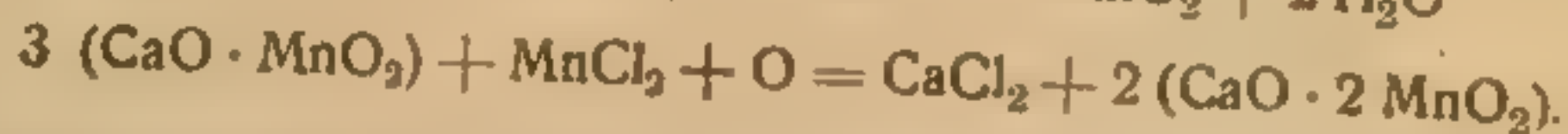
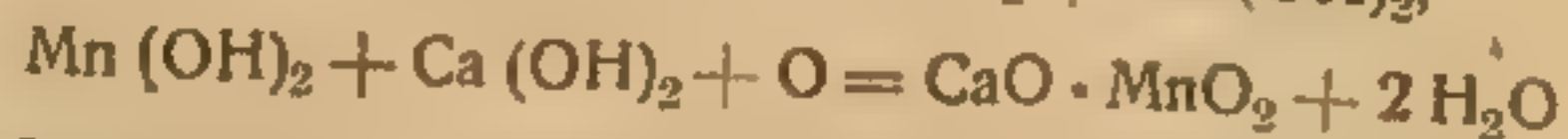
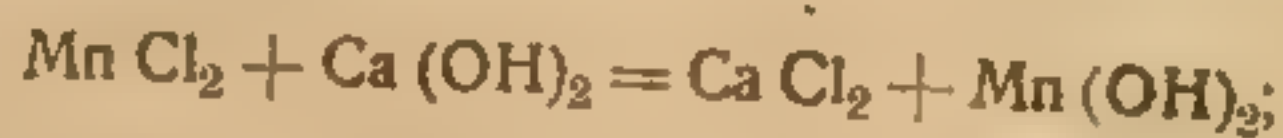
Реакция, происходящая в хлоровыделителе между соляной кислотой и Вельдоновским илом, может быть выражена следующими уравнениями:



Под конец реакции содержимое хлоровыделителя нагревается до кипения посредством водяного пара, который подводится через керамиковую трубу. Если соляная кислота достаточно крепка (16—18° В), то она почти полностью вступает в реакцию. Выделяющийся хлор подвергается освобождению от примесей паров воды и соляной кислоты в воздушном холодильнике *B*, от брызг соляной кислоты — в туриллах *D*, и, наконец, для полного отделения конденсирующихся примесей, поступает в глиняный холодильник *E*. Отсюда хлор поступает в сушильную баню *F*, орошаемую серной кислотой в 60° В из резервуара *J*. При помощи насоса *H* серная кислота непрерывно перекачивается из нижнего приемного резервуара *G* в верхний *J* и таким образом непрерывно циркулирует. После сушки хлор поступает в газометр *K*, после чего сгущается в жидкость при помощи компрессора *L* (устройство см. ниже) через холодильник *M* в автоклаве *N*, а отсюда разливается по баллонам. Вельдоновский хлор довольно чист и содержит 90% хлора по объему.

Существенной частью производства хлора по Вельдону является регенерация перекиси марганца из хлористого марганца.

Метод регенерации заключается в действии на хлористый марганец известковым молоком и в продувании воздуха. При этом происходят следующие реакции:



Регенерация производится на установке, изображенной на рис. 15.

Растворы марганцевой соли, вытекающие из хлоровыделителя *E* в нейтрализатор *F*, нейтрализуются в последнем гашеной известью и подаются насосом *G* в железные отстойные ящики *H*, откуда отстоявшийся прозрачный раствор хлористого марганца поступает вместе с промывными водами в железную башню для окисления *O*, высота которой достигает 10 м. В этой башне раствор нагревается до 55° С. Затем к нему прибавляют из *M* определенное количество известкового молока (которое готовится в *J* и *K* и накачивается насосом *L*). После этого вдувают воздух при помощи воздуходувки *P* с воздушным насосом *R* через трубу, заканчивающуюся многими отверстиями и доходящую до дна башни. Операция продолжается 4—5 часов, после чего образовавшийся Вельдоновский ил поступает в бассейн *S*, в котором раствор хлористого кальция отделяется от осадка и выпускается в сток. Илистый же осадок — Вельдоновский ил — после его промывки поступает через *g* в хлоровыделитель.

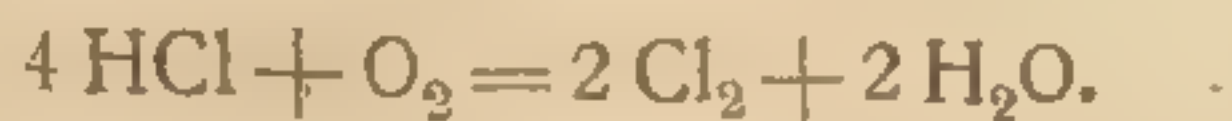
б) Производство по Дикону (51, 52, 54—56). Это производство имеет ряд преимуществ сравнительно с производством по Вельдону и, несмотря на конкуренцию электролитического способа, сохранилось к настоящему времени еще в значительных размерах в Англии и отчасти во Франции.



Вследствие того, что хлор по Дикону получается относительно сильно разбавленным, он не идет на сжижение, а используется для получения хлорной извести.

Понижение стоимости электрической энергии приведет видимо к вытеснению и этого способа.

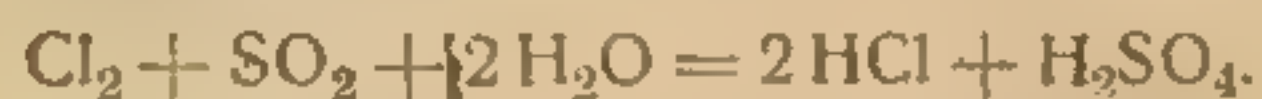
Получение хлора по Дикону основано на реакции окисления хлористого водорода кислородом воздуха в присутствии контакта — хлорной меди  $\text{CuCl}_2$ .



Для производства используется хлористый водород, отходящий из сульфатных печей. Этот хлористый водород содержит примеси в виде хлористых металлов (Fe, As, Se), а также в виде газов  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  и, возможно, также CO и  $\text{CO}_2$ ; последние примеси возможны вследствие неплотностей в муфелях механических сульфатных печей.

Наличие примесей отражается крайне неблагоприятно на функционировании контакта, вследствие побочных реакций, происходящих в контактном аппарате и ведущих к изменению вещества контакта.

Например, в случае примеси  $\text{SO}_2$ :



Таким образом, очистка хлористоводородного газа является существенным и наиболее уязвимым местом Диконовского процесса.

Один из последних приемов очистки этого газа предложил Колб (57).

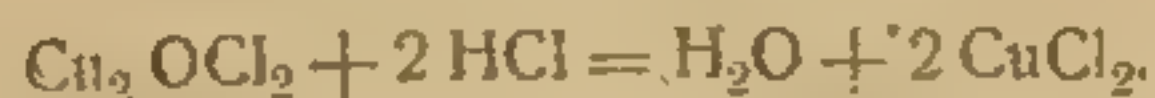
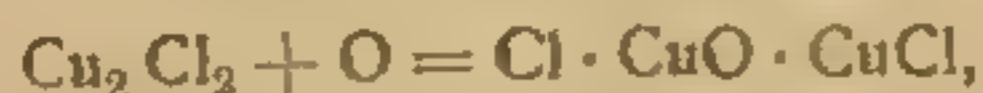
По этому способу выходящий из сульфатных печей газ подвергается сначала охлаждению, затем проходит в башню, орошаемую 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где газ освобождается от хлористых металлов и тумана  $\text{SO}_2$ , а затем поступает для окончательной очистки в башню, наполненную кварцитом и орошаемую смесью растворов хлористого магния и хлористой меди.

Более старое предложение Колба (58), весьма часто применяемое в промышленности, заключается в пропускании газа сульфатных печей над кусками поваренной соли, поддерживаемой при температуре 450°. При этом сернистый газ, равно как и серный ангидрид поглощается и, благодаря обменному разложению соли образует еще некоторое количество хлористоводородного газа.

По Гаскелю (59) можно достичь того же результата, прибавляя к контактной массе такие вещества, которые обладают большим сродством к сернистому газу и серному ангидриду, чем двуххлористая медь, например, хлористый кальций или хлористый магний.

Существует еще ряд других способов очистки газа сульфатных печей.

Механизм контактного действия двуххлористой меди в указанной выше реакции не совсем ясен. Обычно предполагают образование в качестве гипотетического промежуточного соединения хлорокиси меди, так что весь цикл реакций можно представить так (60):



В более позднее время (61) была высказана другая точка зрения на механизм реакций: так как в системе  $\text{HCl} + \text{O}_2$  имеется стремление к выделению воды, то всякое

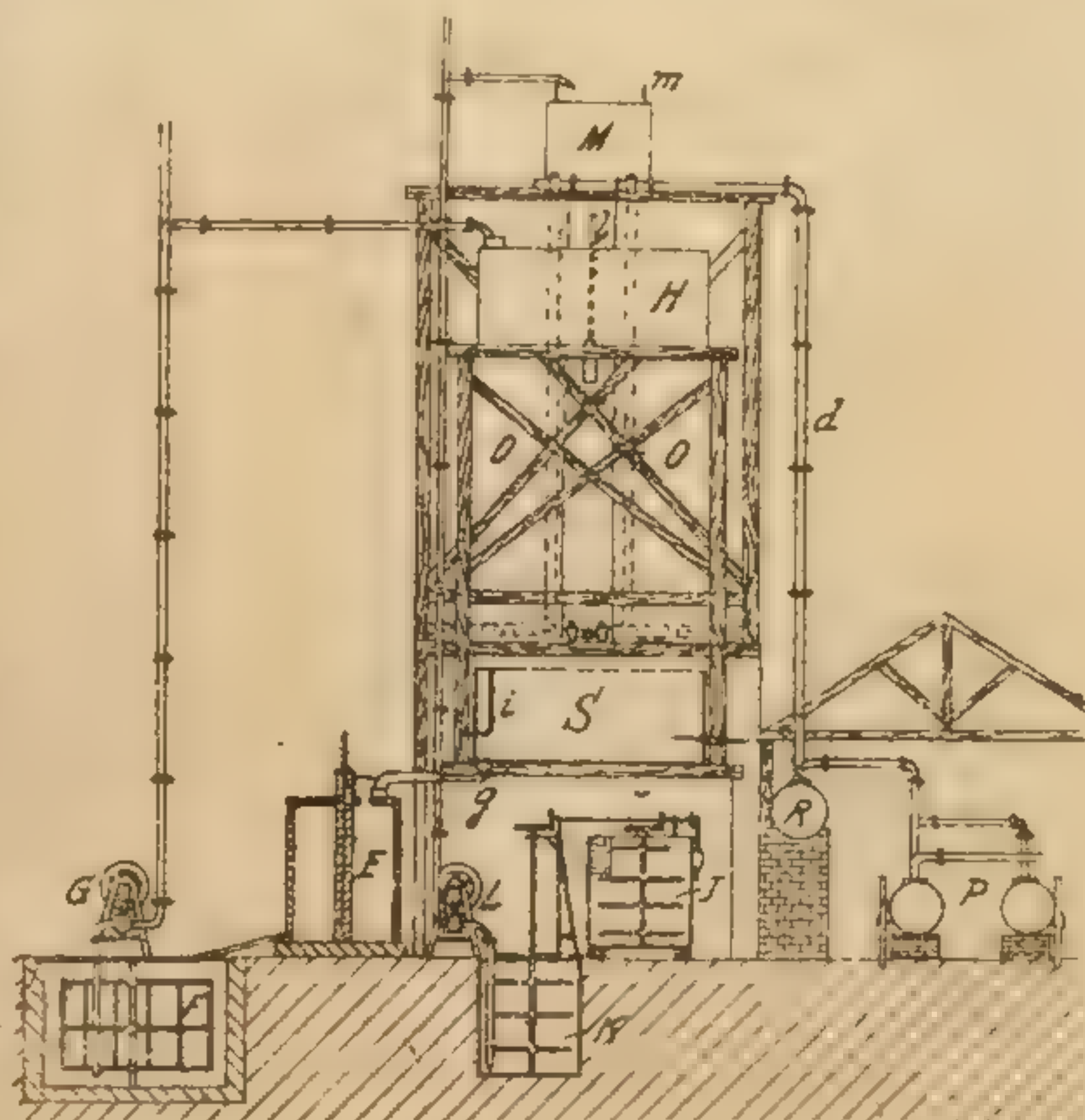


Рис. 15. Регенерация Вельдоновского ила.



вещество, жадно поглощающее воду (а к числу таких веществ относится  $\text{CuCl}_2$ ), пригоден в качестве контакта. Такое предложение согласуется с многими фактами, так как, действительно, контактным веществом может быть хлорное железо (Тибирг 1855 г.), немза, пропитанная хлористым никкелем (Монд 1886 г.), смеси с хлористым магнием (Уайльд и Рейхлер) и ряд других веществ подобного рода, легко поглощающих влагу. Однако такое энергичное в этом отношении вещество, как хлористый кальций, не оказывает никакого контактного действия, что заставляет сомневаться в правильности указанной точки зрения.

Наилучшей температурой для контактного процесса является  $450 - 460^\circ \text{C}$ . Выше этой температуры улетучивание двуххлористой меди делается слишком сильным, в то время как при более низкой температуре выход значительно уменьшается.

При указанной выше температуре при наилучших условиях удается подвергнуть разложению не более  $\frac{2}{3}$  хлористоводородного газа.  $\frac{1}{3}$  остается неизменной и должна быть употреблена для других целей.

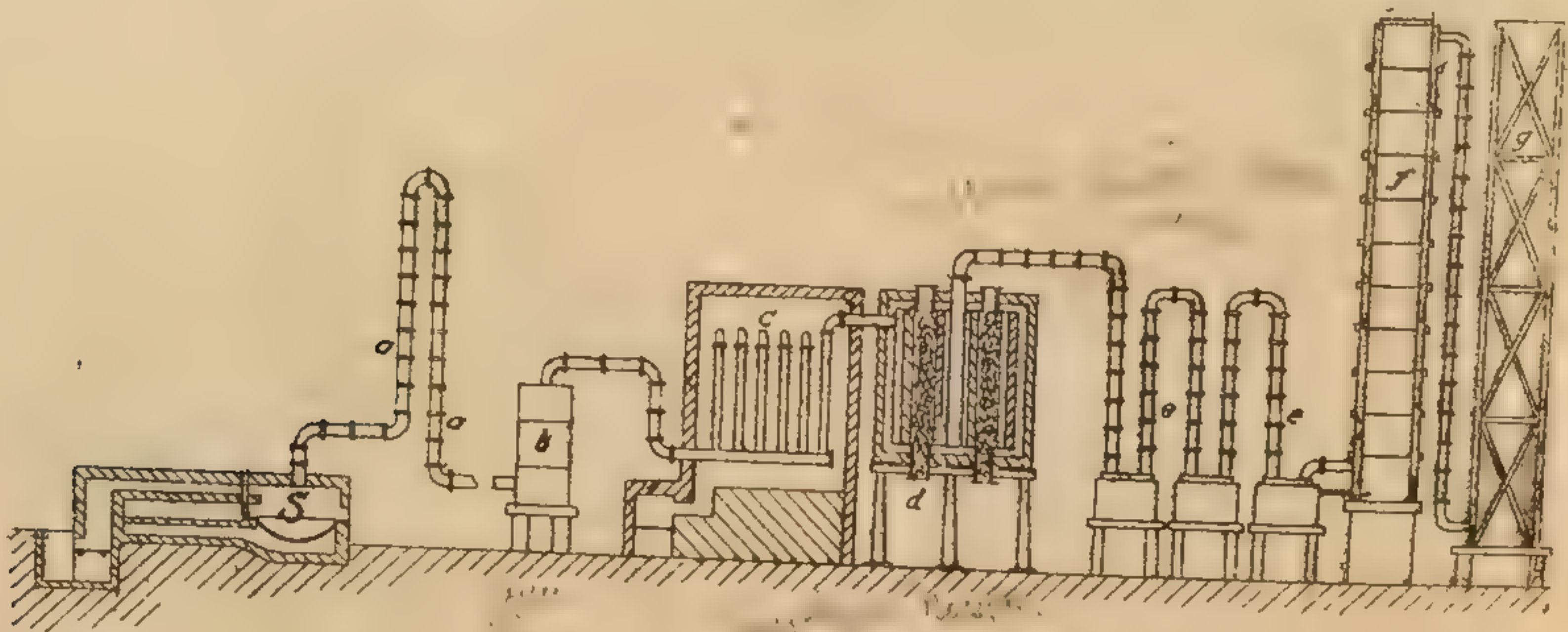


Рис. 16. Получение хлора по Дикону.

Схема установки по Дикону изображена на рис. 16.

Выходящий из сульфатной печи  $S$  хлористоводородный газ в смеси с воздухом проходит через трубу  $a$  и поступает в ту или иную очистительную систему (на рис. отсутствует), затем проходит через сушильную башню  $b$  и поступает в нагреватель  $C$ , состоящий из системы вертикальных, связанных между собою труб, помещенных в печь, нагреваемую до температуры  $450^\circ \text{C}$ . После этого газ поступает в контактный аппарат  $d$ .

Один из новых типов такого аппарата показан на рис. 17.

Контактный аппарат этого рода представляет собою печь высотой в 5-6 м, выложенную из огнеупорного материала. Внутри, на соответствующей высоте, помещается решетка  $R$ , на которой находится слой контактной массы в несколько метров высотой. Через крышу печи проходят с каждой стороны по одной короткой и одной длинной трубе; короткие трубы  $E_1$  и  $A_1$  (последняя на рис. не показана) кончаются над контактной массой, длинные же  $E_2$  и  $A_2$  проходят до самой решетки. Поступающая из нагревателя смесь газов через трубу  $E$  и колено  $K$  проходит в длинную трубу  $E_2$ , и, пройдя через контактную массу, покидает контактный аппарат через короткую трубу  $A_1$ . Вследствие развивающейся при реакции высокой температуры  $\text{CuCl}_2$  постепенно улетучивается с нижней части контактной массы ( $\text{CuCl}_2$  обычно осаждают на кварците) в верхнюю часть. Поэтому через определенное время изменяется



подвод газа тем, что труба  $E$  соединяется с короткой трубой  $E_1$ , а длинная выходная труба  $A_2$  соединяется с  $A$ . Смесь газов в этом случае будет проходить контактную массу сверху вниз.

Выемка  $S$  в кладке печи служит для циркуляции пламенных газов. Выходящий из контактных аппаратов хлор охлаждается в трубах  $e$  и поступает в башню  $f$ , орошаемую водой для удаления хлористого водорода а отсюда в башню  $g$ , орошаемую серной кислотой для удаления воды.

Около 65% хлористого водорода превращается по методу Дикона в хлор.

Производство по Дикону имеет ряд преимуществ перед производством по Вельдону:

1) окисление производится кислородом воздуха — и таким образом отпадают расходы на окислительные средства;

2) по Вельдону используется только  $\frac{1}{3}$  хлора соляной кислоты, а остаток теряется в виде  $\text{CaCl}_2$ , по Дикону же используется  $\frac{2}{3}$  хлора хлористого водорода и остаток получается в виде водной соляной кислоты;

3) в отличие от производства по Вельдону в производстве по Дикону внутри аппарата не создается давления (хлористый водород просасывается через систему). Поэтому при работе по Дикону попадание хлора в рабочее помещение является более затрудненным.

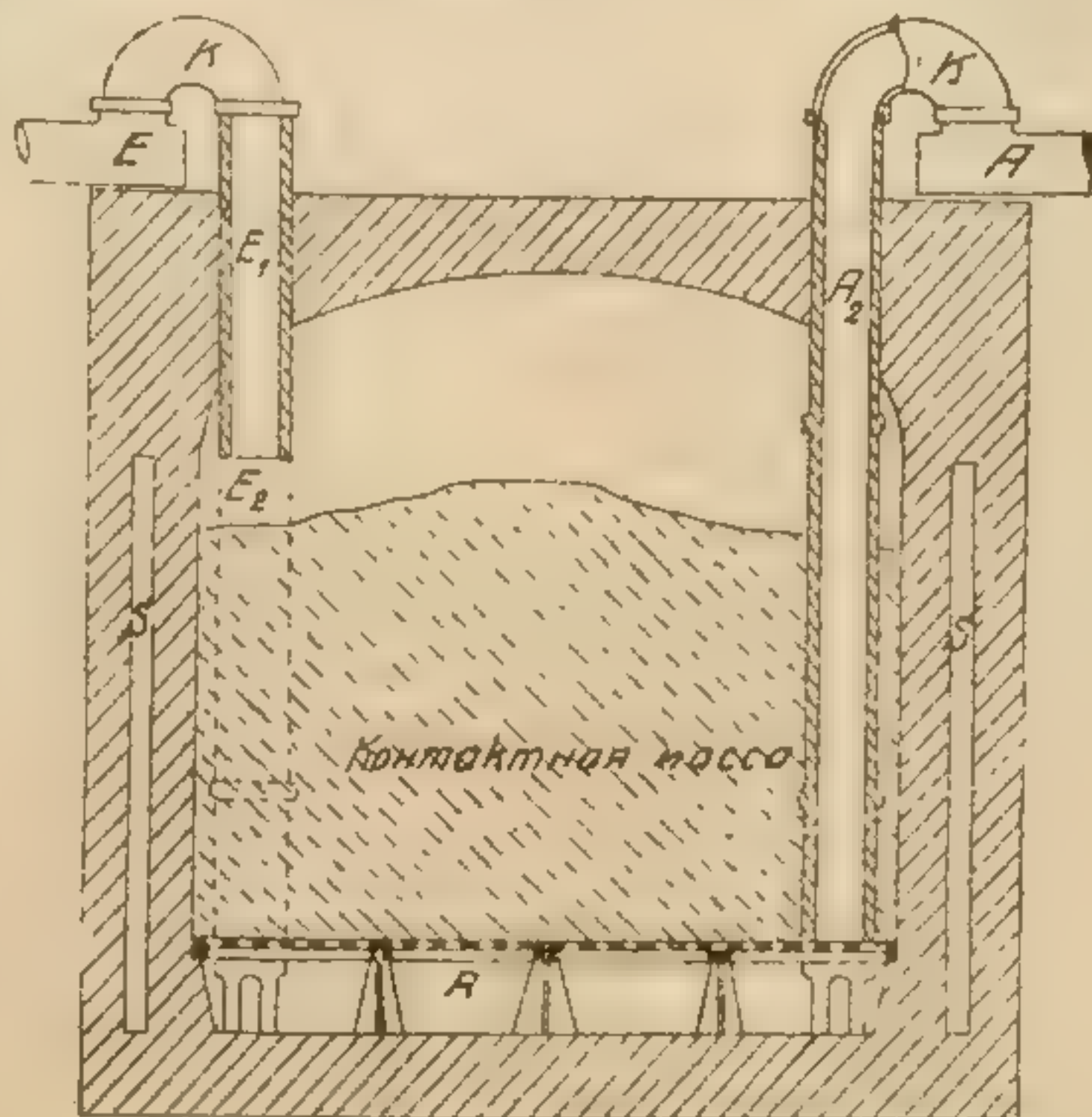
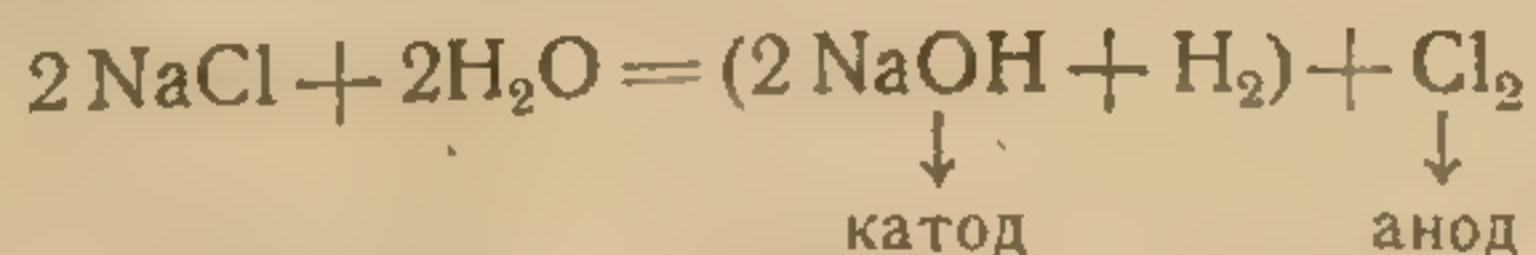


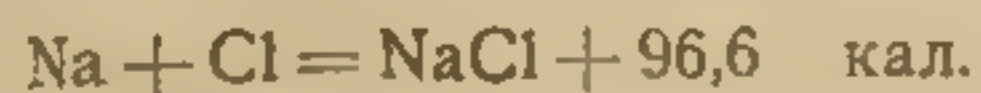
Рис. 17. Контактный аппарат в производстве хлора по Дикону.

## Б. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА (62 — 69).

При пропускании электрического тока через водные растворы поваренной соли образуется, как известно, хлор и едкий натр, при чем весь процесс электролиза выражается уравнением:



Легко подсчитать минимальное напряжение и минимальную мощность тока, необходимые для процесса электролиза, для чего можно исходить из теплоты реакции образования поваренной соли.



Эта реакция дает нам количество теплоты, необходимой для разложения поваренной соли на элементы. Часть этой теплоты возвращается процессу электролиза при действии металлического натрия на воду:



Таким образом, общий баланс тепловой энергии будет:

$$96,6 - 43,5 = 53,1 \text{ кал.}$$



Следовательно, для разложения 58,5 кг поваренной соли на 40 кг едкого натра, 35 кг хлора и 1 кг водорода необходимо затратить 53,1 кал.

Так как для образования одной калории требуется 4180 джоулей и так как по закону Фарадея для разложения одного грамм-эквивалента требуется 96530 кулонов или: ампер-секунд, то наименьшее напряжение, необходимое для процесса электролиза, определится как

$$53,1 \times \frac{4180}{96530} = 2,30 \text{ вольт.}$$

С другой стороны, 1 ампер-час выделяет 0,0374 г водорода или хлора:

$$0,0374 \times 35,5 = 1,322 \text{ г хлора,}$$

Таким образом для производства 1 кг хлора требуется

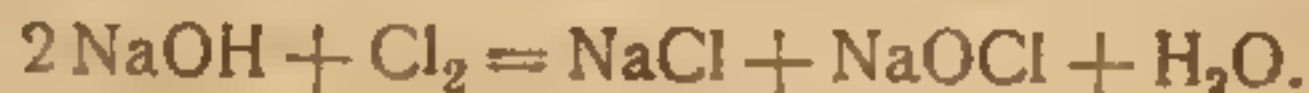
$$1 \times \frac{1000}{1,322} = 755 \text{ ампер-часов.}$$

Итак, наименьшее количество энергии, необходимое для производства 1 кг хлора, сопровождаемого по условиям электролиза 1,12 кг едкого натра, будет

$$2,30 \times 755 = 1,73 \text{ квч.}$$

Практические же величины потребного напряжения и энергии значительно выше. Они изменяются в зависимости от метода электролиза, от величины сопротивления электролитических ванн и от характера побочных реакций, протекающих наряду с электролизом.

Продукты электролиза—едкий натр и хлор—способны реагировать между собой по уравнению



Таким образом, если не отделять образующихся у катода и анода продуктов, то в результате цель электролиза в отношении получения едкого натра и хлора не будет достигнута.

Если же разделить продукты при помощи той или иной перегородки (диафрагмы), то можно было бы думать, что вся поваренная соль разложится на едкий натр и хлор. Но в действительности этого не наблюдается.

Ток может пройти от одного электрода к другому только при одновременном движении катиона к катоду и аниона к аноду. Поэтому диафрагма должна быть пористой и в идеальном случае должна оказывать ничтожное сопротивление прохождению ионов, в то же время не допуская диффузии способных реагировать между собой продуктов.

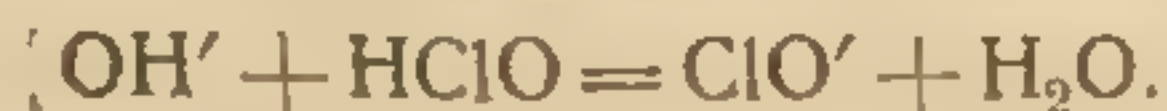
Так как образованием ионов воды можно пренебречь в виду очень малой ее диссоциации, то из катионов у нас имеется только ион натрия (Na'), так как никакой другой катион процессом электролиза не образуется. Поэтому положительный ток осуществляется только передвижением ионов Na' от анода к катоду. Иное происходит с анионами. В начале электролиза имеются лишь ионы Cl', которые и переносят отрицательный ток от катода к аноду. При прохождении тока в катодном отделении образуется NaOH и там получают ионы OH'. Их концентрация все время растет, пока происходит электролиз. Когда в растворе имеются два различных, одноименно заряженных иона, то оба они участвуют в переносе тока сообразно с их концентрациями и скоростями их движения (подвижностями). Так как ионы OH' обладают гораздо большей скоростью, чем Cl', то они начинают участвовать в переносе тока, когда их концентрация ничтожна по сравнению с концентрацией Cl'. С увеличением концентрации OH' это участие возрастает. Отсюда следует, что



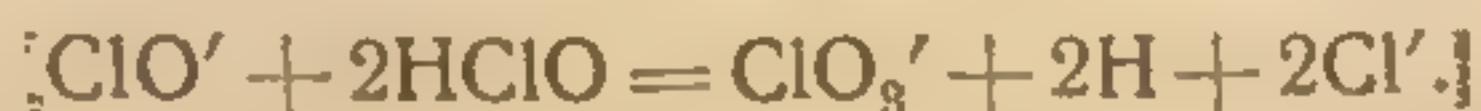
ОН', образуемые током у катода, проходят через диафрагму в анодное пространство и вступают так в реакцию с хлором анода.



По мере поступления новых гидроксильных ионов происходит реакция



На ряду с ионами гипохлорита образуются ионы хлорита:



Ионы  $\text{ClO}'$  и  $\text{ClO}_3'$  легко разряжаются на аноде, при чем выделяется кислород.

Таким образом, наличие диафрагмы само по себе еще не решает вопроса о получении электролизом поваренной соли, хлора и щелочи, так как без добавочных мероприятий выход по току в расчете на эти продукты получился бы слишком малым.

Выход по току определяется по формуле Ферстера и Йорре (70):

$$A = 1 - \frac{n_1}{1 + \alpha \frac{C_1}{C_2}},$$

где

$A$  — выход по току,  
 $C_1$  — концентрация хлор-ионов в грам-эквивалентах на 100 куб. см,  
 $C_2$  — концентрация гидроксильных ионов в том же выражении,  
 $\alpha$  — коэффициент, численно равный отношению электропроводностей NaCl и NaOH при бесконечном разбавлении

$$\alpha = \frac{\lambda_{\infty} \text{NaCl}}{\lambda_{\infty} \text{NaOH}} = 0,501 \text{ при } 18^\circ\text{C},$$

$n_1$  — число переноса гидроксильных ионов в водном растворе NaOH (0,82 при  $18^\circ$ ).

Подставляя численные величины и вышеприведенную формулу, получим следующее выражение для выхода тока при  $18^\circ\text{C}$ :

$$A = 1 - \frac{0,82}{1 + 0,501 \frac{C_1}{C_2}}.$$

Из этого выражения можно сделать ряд важных следствий в отношении наиболее благоприятных условий для электролиза поваренной соли:

1) Величина  $A$  зависит от величины  $C_2$ , уменьшаясь с возрастанием последней, т.-е. выход тока падает с увеличением концентрации щелочи. Таким образом электролиз нельзя вести до конца: он должен быть прерван, когда катодит содержит много хлорида и сравнительно мало щелочи. Хлорид выпариванием возвращается процессу и одновременно получают концентрированную щелочь.

2) Так как при повышении температуры  $n_1$  уменьшается, стремясь для всех анионов к 0,5, то выгодно вести процесс электролиза при повышенной температуре.



3) Для электролиза следует пользоваться концентрированным раствором поваренной соли (с увеличением  $C_1$  возрастает  $A$ ) и поддерживать этот раствор в достаточной концентрации во все время процесса электролиза.

Последнее обстоятельство важно также в том отношении, что по мере увеличения концентрации раствора поваренной соли уменьшается растворимость в нем хлора; это растворение является крайне нежелательным, так как ведет к потере хлора и к образованию ионов гипохлорита, которые при разряде на аноде образуют кислород, разрушающе действующий на анодный уголь и образующий с ним уголекислоту, разбавляющую хлор.

Для электролиза требуются очень чистые растворы поваренной соли с концентрацией около 25% (24° В).

На заводах пользуются либо готовым рассолом из буровых скважин, который собирают в цементные баки и оттуда при помощи насосов, снабженных счетчиками, пускают на производство, либо — когда завод находится вдалеке от источников соли — пользуются привозной поваренной солью.

Последнюю подвергают растворению, для чего пользуются простыми деревянными или цементными баками, где соль растворяется сама по себе.

Однако, в этом случае процесс растворения соли протекает слишком медленно.

В более новых производствах для растворения соли пользуются железными резервуарами с ложным дном, представляющим собой сито, покрытое полотном.

Соль засыпается на ложное дно и сверху нее заливается вода. Соль растворяется таким образом в воде, и, фильтруясь, рассол вытекает снизу резервуара, откуда снова качается в бак поверх ложного дна, и т. д. до тех пор, пока не получается раствор необходимой крепости.

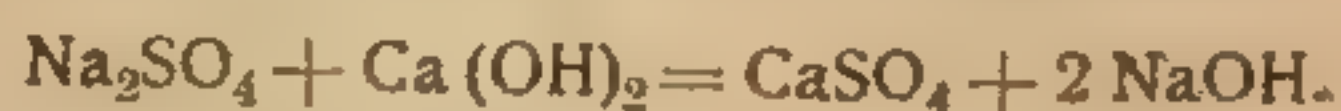
Цифры анализов различных сортов соли (см. таблицу 21), добываемых в СССР, дают представление об ее чистоте (71).

Помимо чисто механического влияния некоторых примесей ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ) — закупоривание диафрагмы и т. д., сказывающегося в большей или меньшей степени в зависимости от конструкции электролитической ванны, примеси способны оказывать вредное влияние и на самый ход электрохимического процесса. Вреднейшей примесью являются сернокислые соли (глауберова соль,  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$  и т. д.), потому что сульфатные ионы, разряжаясь на аноде, распадаются на ионы  $SO_3^{2-}$  и  $O^{2-}$ . Выделяющийся кислород оказывает уже упомянутое выше вредное действие.

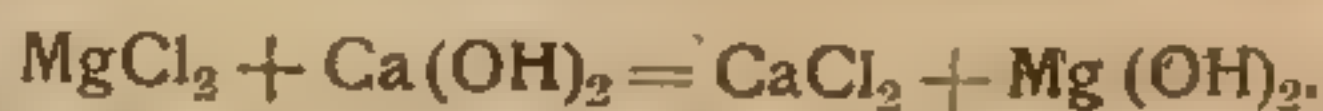
Вследствие этих причин нередко приходится прибегать к предварительной очистке электролита. Степень необходимой очистки зависит от конструкции электролитической ванны. Наименьшее требование в этом отношении предъявляют ванны без фильтр-диафрагм (Ауссигский колокольный способ, способ Биллитер-Лейкам — см. о них ниже).

Очистка производится обычно путем следующих операций.

Если в растворе содержится большое количество сульфатных солей, то главную часть их удаляют путем обработки рассола гашеной известью:

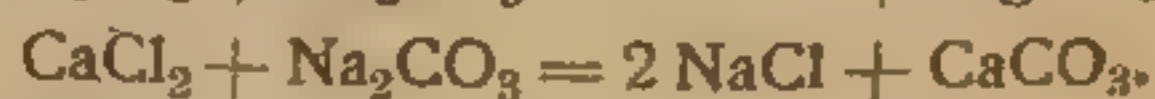
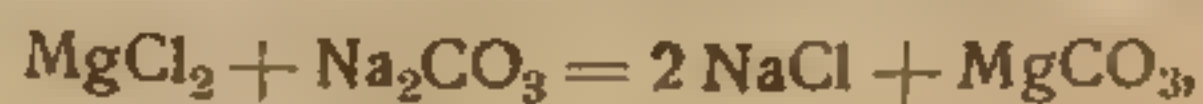


Одновременно осаждаются и растворимые магниевые соли:



После указанной обработки рассол фильтруют или дают ему отстояться.

Для удаления остатка магниевых солей, а также кальциевых солей, рассол обрабатывают затем уголекислотой (часто из дымовых газов) или лучше раствором соды:



Наконец, рассол обрабатывается еще прибавлением вычисленного количества хлористого бария для окончательного удаления сульфатных солей.

Лишь очень немногие природные источники содержат настолько чистую соль, что она может употребляться для электролиза без предварительной очистки.



ТАБЛИЦА 21.

Анализы поваренной соли (в процентах).

| Сорта соли \ Состав части            | Влага     | Хлористый натрий | Хлорист. кальций | Серно-кислый кальций (гипс) | Хлорист. магний | Серно-кислый магний | Серно-кислый натрий | Окиси железа и алюминия | Нерас-творимое |
|--------------------------------------|-----------|------------------|------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------------------|----------------|
| Баскунчакская № 6 . . . . .          | 1,69      | 96,93            | 0,06             | 0,97                        | 1,15            | —                   | —                   | 0,05                    | 0,86           |
| „ № 4 . . . . .                      | 1,60      | 96,41            | 0,14             | 0,97                        | 0,19            | —                   | —                   | 0,05                    | 0,50           |
| Пермская . . . . .                   | 1,25      | 97,05            | 0,21             | 0,89                        | 0,19            | —                   | —                   | 0,01                    | 0,01           |
| Бахмутская молотая . . . . .         | 0,6—0,16  | 97,7—99,3        | 0,10—0,12        | 0,3—1,4                     | 0,07—0,08       | —                   | —                   | —                       | 0,03—0,10      |
| Илецкая крупная . . . . .            | 1,10      | 98,94            | 0,2              | 0,81                        | 0,05            | —                   | —                   | Следы                   | 0,24           |
| „ глыба . . . . .                    | 1,11      | 96,93            | 0,33             | 1,85                        | 0,07            | —                   | —                   | „                       | 0,39           |
| „ молотая № 1 . . . . .              | 0,11      | 98,72            | 0,12—0,33        | 0,71                        | 0,06            | —                   | —                   | „                       | 0,23           |
| Крымская разная . . . . .            | 0,45—1,87 | 97,34—97,78      | 0,02—0,15        | 0,51—1,26                   | 0,1—0,13        | —                   | —                   | „                       | 0,01           |
| „ Таганаш . . . . .                  | 2,46      | 95,85            | —                | 1,03                        | 0,43            | 0,5                 | —                   | „                       | 0,68           |
| Павлодарская . . . . .               | 0,59      | 97,26            | 0,14             | 0,69                        | 0,06            | —                   | —                   | „                       | 0,05           |
| Славянская вакуум сушен. . . . .     | 0,05      | 99,4             | —                | 0,19                        | —               | 0,16                | 0,15                | „                       | 0,02           |
| „ „ „ . . . . .                      | 0,11      | 99,29            | —                | 0,01                        | —               | 0,36                | 0,023               | „                       | 0,14           |
| Крымская Сасык-Сиваш 1924 г. . . . . | 4,36      | 97,7—98,5        | —                | 0,15—1,39                   | 0,03            | 0,08                | —                   | „                       | 0,15           |
| „ Ойбургская . . . . .               | 1,32—3,69 | 99,0             | 0,08—0,12        | 0,12—1,23                   | 0,8—0,12        | —                   | —                   | „                       | 0,16           |
| „ Саки 1924 г. . . . .               | 4,65      | 98,16            | —                | 0,9                         | 0,4             | 0,68                | —                   | „                       | 0,11           |
| „ двойной кристаллизации . . . . .   | 2,80      | 98,62            | 0,08             | 0,95                        | 0,05            | —                   | —                   | „                       | 0,09           |



СССР обладает богатейшими в мире запасами каменной соли, хотя по добыче ее в недавнем прошлом еще стояла на третьем месте (первое место занимали САСШ, второе Англия). По добыче каменной соли на первом месте в СССР стоит Славянско-Артемовский район, дающий около 88% всей добычи.

Как ясно из реакций, происходящих при электролизе, электролитические ванны должны конструироваться таким образом, чтобы анодная жидкость (анолит) не могла бы смешиваться с катодной жидкостью (католитом), ибо только в таком случае в результате процесса получатся достаточно чистый хлор и щелочь.

Отделение анолита от католита технически осуществляется одним из следующих трех методов:

1) Анодное пространство отделяется от катодного пористой перегородкой — диафрагмой, так называемый диафрагменный метод.

2) Электроды распределяются таким образом, чтобы слои жидкости, перемешиваемые выделяющимися у электродов газами, не приходили в соприкосновение друг с другом. Для уменьшения влияния диффузии и странствования ионов пространство между катодом и анодом делается возможно больше. Это так называемый метод колокола, или расслоения.

3) У катода не допускают вообще образования едкой щелочи и водорода. Для этого катод готовят из ртути и образовавшуюся амальгаму щелочного металла разлагают в отдельном сосуде водой. Это — так называемый ртутный метод.

Указанные методы нашли свое конструктивное осуществление в чрезвычайно большом количестве различных типов электролитических ванн.

В приводимой таблице 22 указываются важнейшие конструкции электролитических ванн и даются основные показатели их работы.

### 1. Диафрагменный метод.

Метод этот нашел себе применение в двух различных формах.

В одной из этих форм катодное и анодное пространство независимо друг от друга наполняются раствором, который после окончания электролиза выпускается через два различных отверстия; в другой — жидкость вводится только в анодное пространство, подвергается там в течение некоторого времени действию анодного тока, затем просачивается сквозь поры диафрагмы в катодное пространство и стекает оттуда, унося образовавшуюся щелочь. В первом случае электролит находится в покое, во втором непрерывно движется от анода к катоду. Поэтому диафрагменный метод можно в свою очередь подразделить на «неподвижный метод» и «метод текучего электролита». В аппаратах первой формы диафрагмы образуют одну или несколько боковых стенок анодного пространства — другими словами — они стоят вертикально. В аппаратах второй формы применяются, кроме вертикальных, также и горизонтальные диафрагмы, образующие дно анодной камеры. Таким образом, метод текучего электролита мы должны разделить еще на две формы — с вертикальной диафрагмой и с горизонтальной.

а) Метод неподвижного электролита. Наиболее распространенной установкой, работающей по этому методу, является установка Грисгейм-Электрон.

Установка Грисгейм-Электрон (72, 73). Указанная установка представляет собою ванну длиной в 4,8 м, шириной в 3,8 м и высотой в 1 м (см. рис. 18). Ванна эта термически изолирована кизельгуровой изоляцией  $\pi$ , а электрически — изоляторами  $J$ . Каждая такая ванна разделена на 12 ячеек, по 6 в каждом ряду. 6 таких ячеек показаны в плане на рис. 19. На рис. 10



ТАБЛИЦА 22.

Характеристика важнейших способов электролиза поваренной соли для получения хлора.

| Название метода                               | Материал электродов |                                       | Срок службы анода  | Материал диафрагмы | Срок службы | Рабочий период ванны | Расстояние между электродами в см | Напряжение в вольтах | Концентрация щелочи г/л | Процент $\text{CO}_2$ в хлоре | Утилизация тока в проценте | Распространенность, установок, работающих по методу, в НР |
|---|---------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|
|   | Анод                | Катод                                 |                    |                    |             |                      |                                   |                      |                         |                               |                            |   |
| 1. Грисгейм - Электрон <sup>1</sup> . . . . . | Уголь или магнетит  | Железные листы                        | 1 год              | Цемент             | 1—2 года    | 3—4 дня              | 10                                | 3,8                  | 45—50                   | 10—12                         | 80                         | 12 000  |
| 2. Гаргривс-Берд . . . . .                    | Ретортный уголь     | Железн. (медн.) сетка, дырчат. железо | Многолет<br>6 мес. | Асбест             | 6 мес.      | 6 нед.               | 4                                 | 4,1<br>3,5—3,6       | 100 г/л                 | 0<br>6—8                      | 80                         | 5 500   |
| 3. Ален-Мур . . . . .                         | Графит              | То же                                 | 1 год              | То же              | 3 мес.      | 1 мес.               | То же                             | 3,8                  | 100                     | 5                             | 90                         | 15 000  |
| 4. Нельсон . . . . .                          | То же               | То же                                 | То же              | То же              | То же       | То же                | То же                             | 3,6                  | То же                   | То же                         | То же                      | 20 000  |
| 5. Крэбс . . . . .                            | То же               | То же                                 | 2 года             | То же              | 9 мес.      | —                    | —                                 | 3,6—3,8              | 80—90                   | 1—1,5                         | 91                         | 9 000   |
| 6. Гиббс (Ворс) . . . . .                     | То же               | Стальн. сетка                         | То же              | То же              | 2 мес.      | 2 мес.               | —                                 | 3,5                  | 103                     | 0,7                           | 95                         | 25,000  |
| 7. Таунсенд . . . . .                         | То же               | То же                                 | 6 м.—1 г.          | То же              | То же       | 6 нед.               | 1,5                               | 4,6                  | 120—150                 | 2                             | 93—97                      | 10 000  |
| 8. Сименс-Биллитер . . . . .                  | То же               | То же                                 | 2 года             | То же              | Годы        | Годы                 | 3,0                               | 3,4—4,0              | 130,2                   | 1,17                          | 94,7                       | 50 000  |
| 9. Ауссиг . . . . .                           | То же               | Железн. листы                         | 4—5 лет            | Без диафрагмы      | —           | —                    | —                                 | 3,8                  | 120                     | 2                             | 85                         | 4 000   |
| 10. Биллитер-Лейкам . . . . .                 | То же               | Железн. прутья                        | Годы               | То же              | —           | —                    | 8—10                              | 4                    | 110—120                 | 4—5                           | 89—93                      |   |
| 11. Сольвэ . . . . .                          | Графит или платина  | Ртуть                                 | 4 года             | То же              | —           | 2—4 мес.             | —                                 | 5—5,5                | 350                     | 0—2                           | 95                         | 10 000  |
| 12. Вильдерман . . . . .                      | Графит              | Ртуть                                 | 4 года             | То же              | —           | —                    | —                                 | 4,5                  | 350                     | 1—3                           | 95                         | 6 000   |

<sup>1</sup> Верхние цифры относятся к угольному аноду, а нижние к магнетитовому.



ТАБЛИЦА 22.

Характеристика важнейших способов электролиза поваренной соли для получения хлора.

| Название метода                             | Материал электродов |                               | Срок службы анода | Материал диафрагмы | Срок службы | Рабочий период ванны | Расстояние между электродами в см | Напряжение в вольтах | Концентрация щелочи г/л | Процент CO <sub>2</sub> в хлоре | Утилизация тока в проценте | Распространенность, установок, работающих по методу, в НР |
|---|---------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------|-------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------|---|
| 1. Грисгейм-Электрон <sup>1</sup> . . . . . | Уголь или магнетит  | Железные листы                | 1 год             | Цемент             | 1—2 года    | 3—4 дня              | 10                                | 3,8                  | 45—50                   | 10—12                           | 80                         | 12 000  |
| 2. Гартревс-Берд . . . . .                  | Ретортный уголь     | Железн. сетка, дырчат. железо | Многолет 6 мес.   | Асбест             | 6 мес.      | 6 нед.               | 4                                 | 3,5—3,6              | 100 гр                  | 6—8                             | 80                         | 5 500   |
| 3. Аллен-Мур . . . . .                      | Графит              | То же                         | 1 год             | То же              | 3 мес.      | 1 мес.               | То же                             | 3,8                  | 100                     | 5                               | 90                         | 15 000  |
| 4. Нельсон . . . . .                        | То же               | То же                         | То же             | То же              | То же       | То же                | То же                             | 3,6                  | То же                   | То же                           | То же                      | 20 000  |
| 5. Крабс . . . . .                          | То же               | То же                         | 2 года            | То же              | 9 мес.      | —                    | —                                 | 3,6—3,8              | 80—90                   | 1—1,5                           | 91                         | 9 000   |
| 6. Гиббс (Ворс) . . . . .                   | То же               | Сталын. сетка                 | То же             | То же              | 2 мес.      | 2 мес.               | —                                 | 3,5                  | 103                     | 0,7                             | 95                         | 25,000  |
| 7. Таунсенд . . . . .                       | То же               | То же                         | 6 м.—1 г.         | То же              | То же       | 6 нед.               | 1,5                               | 4,6                  | 120—150                 | 2                               | 93                         | 10 000  |
| 8. Сименс-Виллигер . . . . .                | То же               | То же                         | 2 года            | То же              | То же       | 10 дн                | 3,0                               | 3,4—4,0              | 130,2                   | 1,17                            | 94,7                       | 50 000  |
| 9. Ауссиг . . . . .                         | То же               | Железн. листы                 | 4—5 лет           | Без диафрагмы      | —           | —                    | —                                 | 3,8                  | 120                     | 2                               | 85                         | 4 000   |
| 10. Виллигер-Лейкам . . . . .               | То же               | Железн. прутья                | Годы              | То же              | —           | —                    | 8—10                              | 4                    | 110—120                 | 4—5                             | 89—93                      | 10 000  |
| 11. Сольва . . . . .                        | Графит или платина  | Ртуть                         | 4 года            | То же              | —           | 2—4 мес.             | —                                 | 5—5,5                | 350                     | 0—2                             | 95                         |   |
| 12. Вильдерман . . . . .                    | Графит              | Ртуть                         | 4 года            | То же              | —           | —                    | —                                 | 4,5                  | 350                     | 1—3                             | 95                         | 6 000   |

<sup>1</sup> Верхние цифры относятся к угольному аноду, а нижние к магнетитовому.



дан вертикальный разрез двух ячеек. В каждой ячейке висит анодный ящик (см. рис. 20).

Анодный ящик готовится следующим образом.

Из портландского цемента готовят плиты толщиной приблизительно в 2 см, при чем, однако, цемент замешивают не с водой, а с крепким слегка подкис-

ленным соляной кислотой раствором поваренной соли; к смеси прибавляют еще мелко размолотой соли. После того как цемент затвердеет, поваренная соль выкристаллизовывается во всей его массе; при обработке водой кристаллы растворяются, оставляя очень тонкие поры. Такого рода цементные диафрагмы вставляются в особые рамы. Углы и внешние части последних сделаны из железа: рамы снабжены поперечными переками

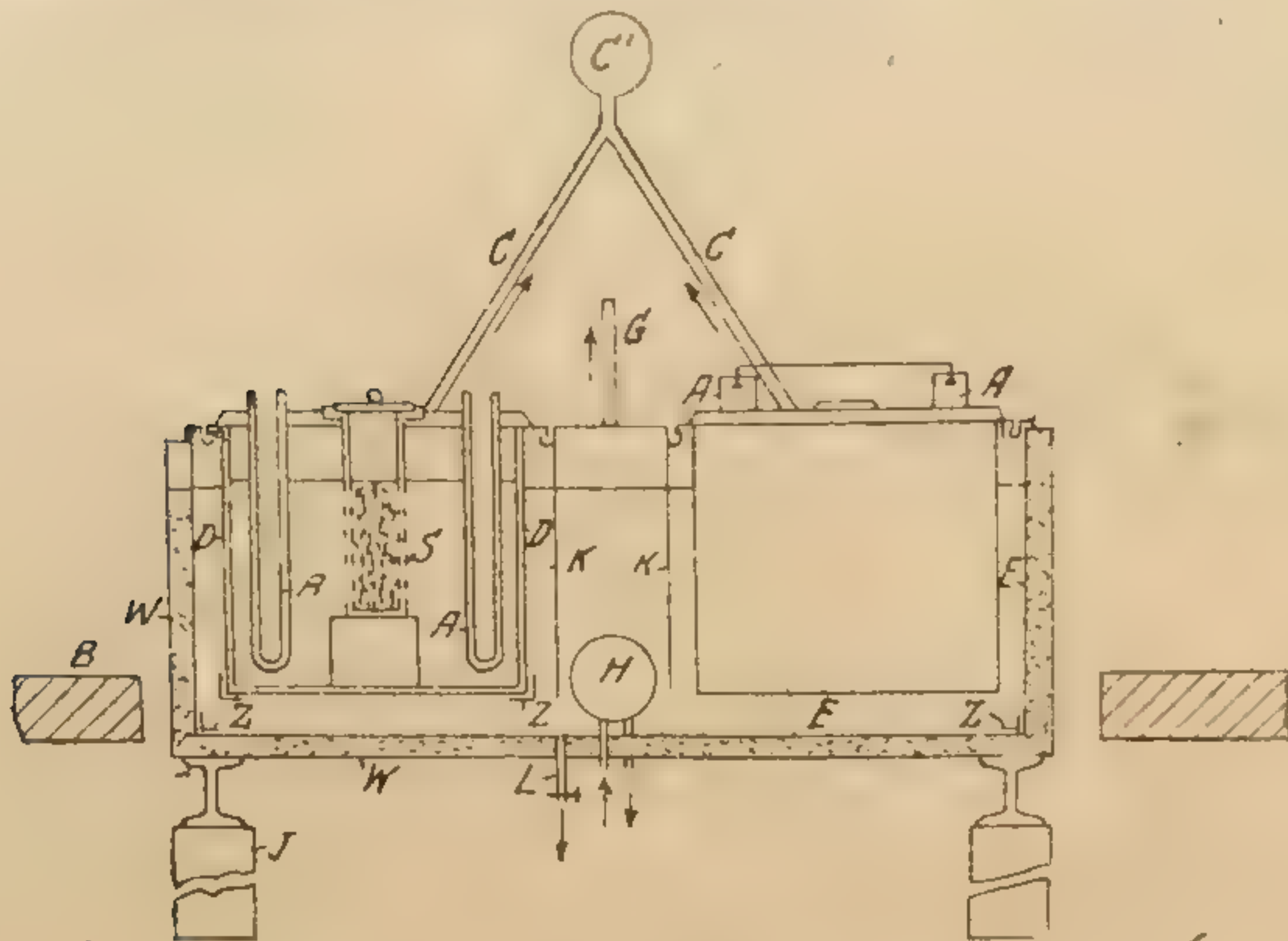


Рис. 18. Установка Грисгейм-Электрон.

нами, придающими им внешний вид оконных рам: место стекол занимают цементные диафрагмы. Чтобы защитить железо от действия хлора, его покрывают плотным цементом — последний служит также для укрепления диафрагм и для герметической закупорки камер.

Рис. 21а изображает подобную конструкцию: рамы 1 и 2 представляют собою диафрагмы. Камера закрывается сверху крышкой, также приготовленной из чистого крепкого цемента. Прежде чем цемент затвердеет, сквозь него пропускают либо 6 угольных анодов, как это изображено на рис. 21б, либо большее число магнетитовых анодов, как это изображено на фиг. 21в, а также трубу для отведения хлора С и горшок

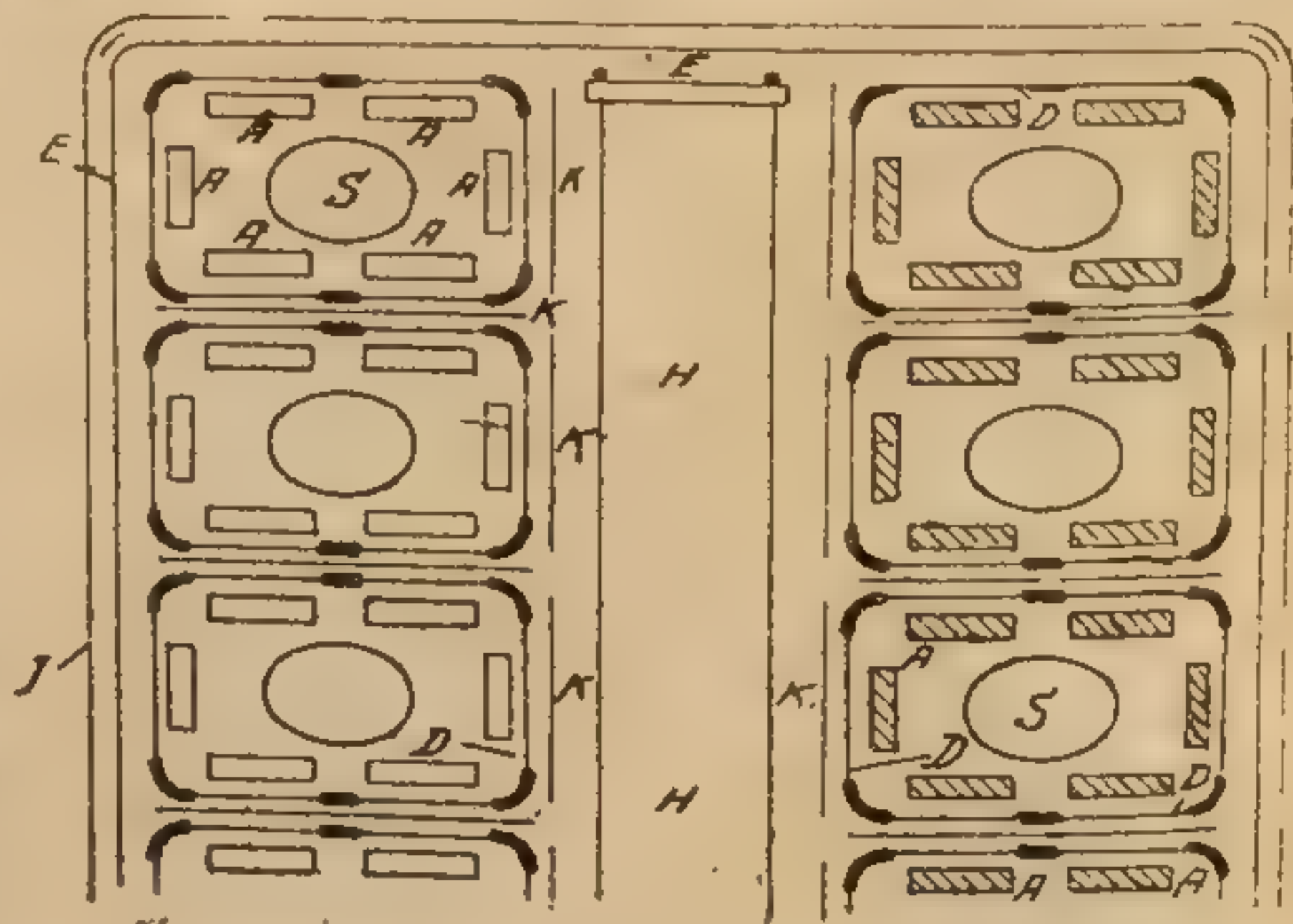


Рис. 19. План ячеек в установке Грисгейм-Электрон.

для соли S, приготовленный из обожженной и покрытой глазурью глины и снабженный рядом отверстий на дне. Горшок этот всегда содержит соль, благодаря чему анодный раствор постоянно насыщен.

В наружном катодном отделении недалеко от диафрагм висят железные пластинки K, служащие катодом (см. рис. 22). В каждой ванне все катоды, равно как и аноды соединены параллельно. 30—33 таких ванн, из которых 28 находятся в работе, берут 2500 ампер и образуют серию. 3 таких серии составляют нормальный агрегат (около 2100 НР).



Снизу ванны находится спускная труба  $Z$  для спуска рассола, насыщенного щелочью, а также подводящая и отводящая трубы для паропроводной обогревающей трубы  $H$ , нагревающей ванну до температуры  $80—90^{\circ}\text{C}$ .

При прохождении тока на аноде выделяется хлор, отводимый по трубам  $C$  и  $C'$  и поступающий затем в сборную трубу  $C'$ , бегущую вдоль ванны собирающую хлор из всех ячеек, на катоде — едкий натр и водород. Последний уводится через трубу  $G$  и также поступает затем в сборную трубу. Электролиз продолжают до тех пор, пока раствор щелочи в катодном пространстве не достигнет  $1,1—1,2$  норм. Дальнейшее ведение электролиза невозможно — щелочь должна быть спущена, так как при указанной крепости она начинает проводить ток и гидроксильные ионы направляются к аноду, как то уже указывалось выше.

Недостатками установки являются:

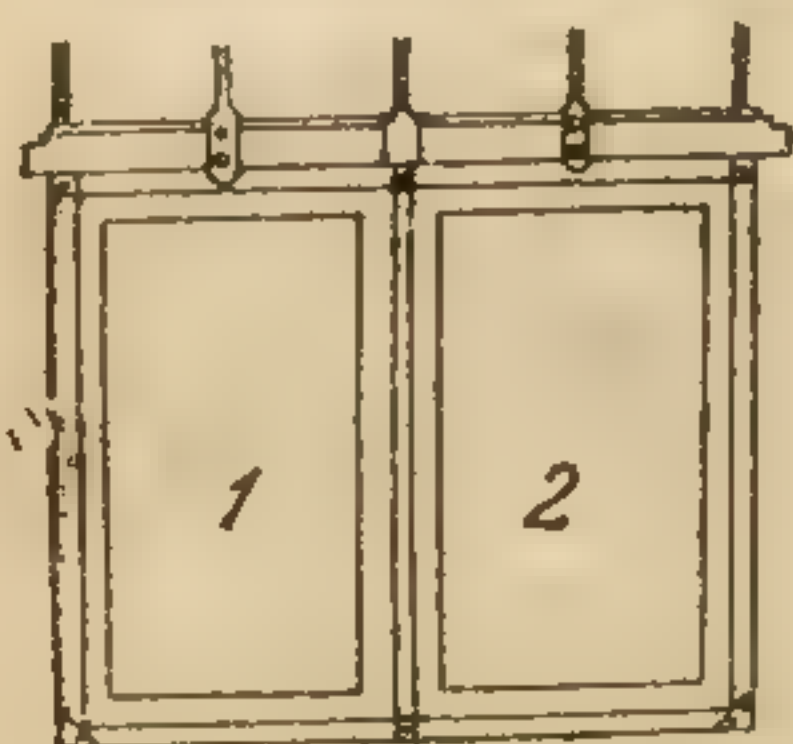
прерывность работы;  
сложность обслуживания (не менее 60 рабочих на типовой агрегат);

громоздкость установки (размеры ванны, сложная сеть трубопроводов);

потребность в большом количестве цемента для ремонта, присутствие примеси углекислоты в хлоре (при угольных электродах) или кислорода (при магнетитовых электродах).



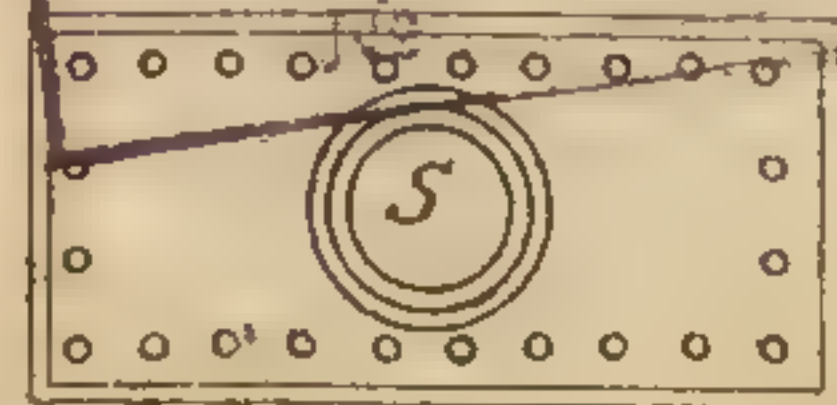
Рис. 20. Смонтированная анодная ячейка установки Грисгейм-Электрон.



а



б



в

Рис. 21. Детали установки Грисгейм-Электрон.

К этому типу установок относится также установка Outhenin-Chalandre (74).

Небольшая примесь углекислоты (до  $10\%$ ) не оказывает особо вредного влияния при сжижении хлора.

Примесь же кислорода является крайне нежелательной, когда хлор предназначается



для хлорирования органических соединений, так как пары органических веществ легко могут образовывать с кислородом взрывчатые смеси.

б) Метод текучего электролита. Значительно большая распространенность метода текучего электролита в существующих конструкциях объясняется прежде всего тем, что метод неподвижного электролита вызывает необходимость периодического спуска образующейся щелочи, что связано как с осложнением обслуживания, так и с остановкой прохождения тока через ванны.

В основе же метода текучего электролита лежит, как уже упоминалось, непрерывное движение рассола, прибавленного к анолиту, через диафрагму в католит, который и вытесняется по мере достаточного обогащения щелочью. Переход гидроксильных ионов сквозь диафрагму в анолит парализуется в этом методе противоположным течением электролита в целом.

Толстостенные цементные диафрагмы установок Грисгейм-Электрон уже не годятся при пользовании рассматриваемым методом, так как вызывают слишком большое сопротивление течению жидкости. Чтобы иметь возможность работать с текучим электролитом, необходимо пользоваться более легко принимаемыми диафрагмами. Материалом для приготовления диафрагм служит обычно асбест. Из него прессуют для этой цели листы или делают полотно. Однако, диафрагмы из этого материала не могут обладать такою же прочностью, как диафрагмы из цемента, способные

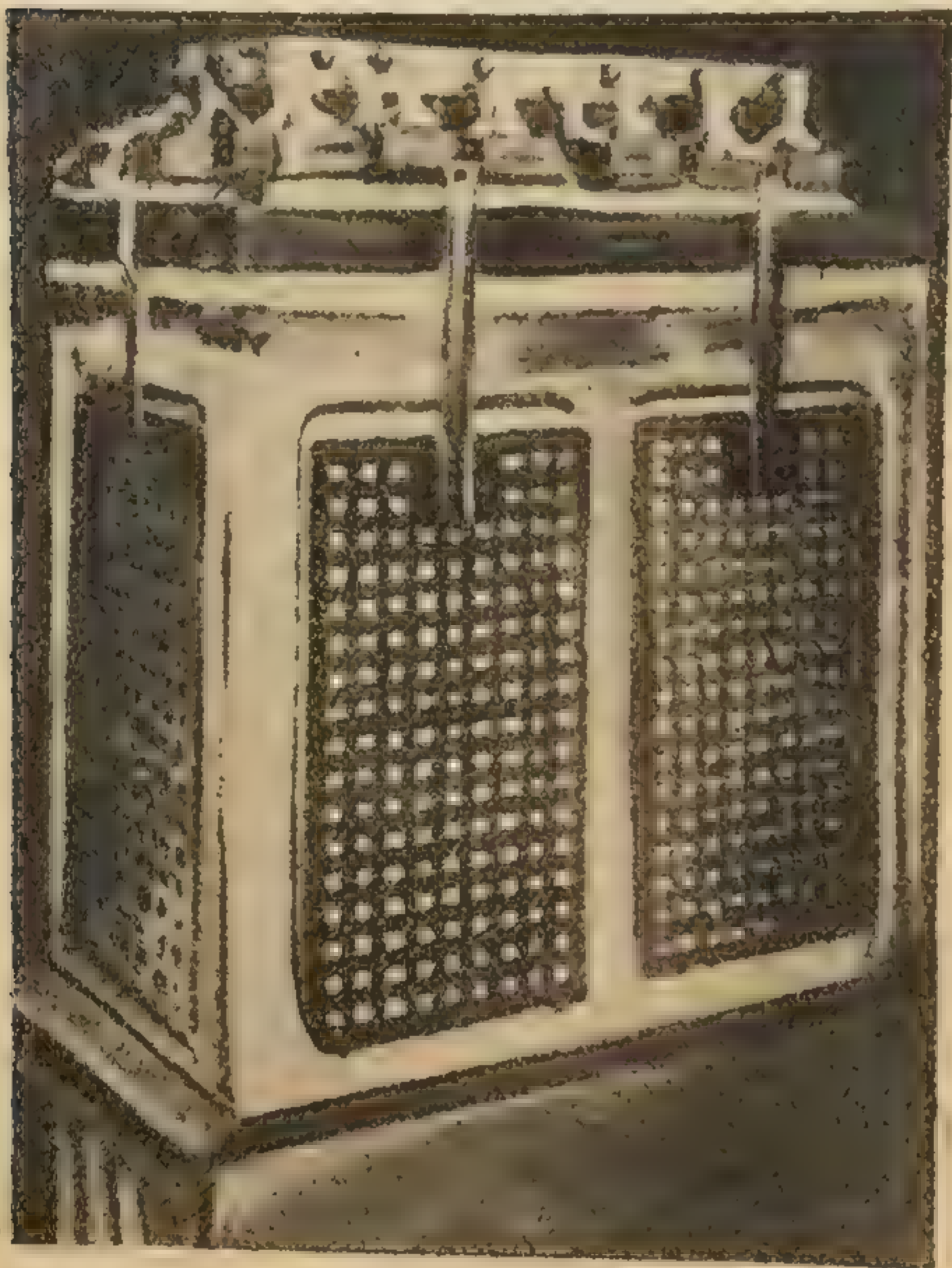


Рис. 22. Анодная ячейка с подвешенным катодом в установке Грисгейм-Электрон.

держаться годами. За улучшение (использования тока и за большую чистоту хлора приходится при пользовании методом текучего электролита платить довольно частым ремонтом диафрагм не реже чем через 6 мес.).

Общим достоинством рассматриваемого метода является помимо уже упомянутого следующее:

- получение более крепкой катодной щелочи,
- возможность применения тока большей плотности,
- меньший размер ванн при той же производительности.

#### Конструкции с вертикальной диафрагмой.

Установка Гаргревс-Берд (75,76). Вертикальный разрез аппарата изображен на рис. 23. Аппарат имеет форму узкой камеры, большая часть которой занята анодным пространством А, образующим узкий параллелепи-

С<sub>2</sub> H<sub>2</sub>  
Аппа  
Рис. 2  
ство и  
изобра  
Ни  
принцип  
у с  
во врем  
в мире  
В Р  
производ



пед. Угольные аноды  $a$  смонтированы на железной шине  $T$ . Диафрагмы  $d_1$  и  $d_2$  сделаны толщиной в 4 мм из смеси цемента с асбестовым пухом и мелом и пропитаны слегка растворимым стеклом. Диафрагмы прилегают к сеткам из медной проволоки  $K_1$  и  $K_2$ , образующим катод. При поступлении раствора в анодное пространство он просачивается сквозь диафрагмы к катоду и обеспечивает таким образом прохождение тока. Вследствие незначительного

объема смачивающей катод жидкости в ней немедленно после замыкания тока образуется высокая концентрация ионов  $OH^-$ . Обратное движение этих ионов сквозь диафрагму было бы значительно, если бы раствор не стекал достаточно быстро с катода. Это достигается тем, что в катодное пространство через трубы  $O_1$  и  $O_2$  пускается ток пара и углекислоты. Пар нагревает аппаратуру до  $85^\circ C$  и сам частью конденсируется на зубцах  $Z$ , способствуя ополаскиванию катода, в то время как углекислота нейтрализует ионы  $OH^-$  и заменяет их более медленно движущимися ионами  $CO_3^{2-}$ . При этом в катодном пространстве получается 15%-ный по объему содовый раствор. Хлор отводится из анодного пространства.

Установка Гаргривс-Берд представляет значительный интерес, так как в ней впервые был осуществлен метод текучего электролита. Однако с конструктивной стороны (форма и монтаж анодов) она не удовлетворяет требованиям современной техники и имеет в настоящее время лишь историческое значение.

Установка Аллен-Мур. Аналогичное устрой-

Аппарат Гаргривс-Берд.

Рис. 23. Установка Гаргривс-Берд.

ство имеют конструктивно более совершенные установки Аллен-Мур (77, 78) изображенные на рис. 24 и 25.

Ниже дается описание установок Нельсона, Гиббса и Крбса, в которых принцип Гаргривс-Берд нашел наиболее совершенное свое выражение.

Установка Нельсона (78—81). На установках Нельсона работал во время войны Эджевудский арсенал в Америке, являющийся крупнейшим в мире химическим комбинатом для производства отравляющих веществ.

В работе находилось не менее 3550 ванн. Это было время, когда САСШ производили до 650 тонн хлора в сутки.

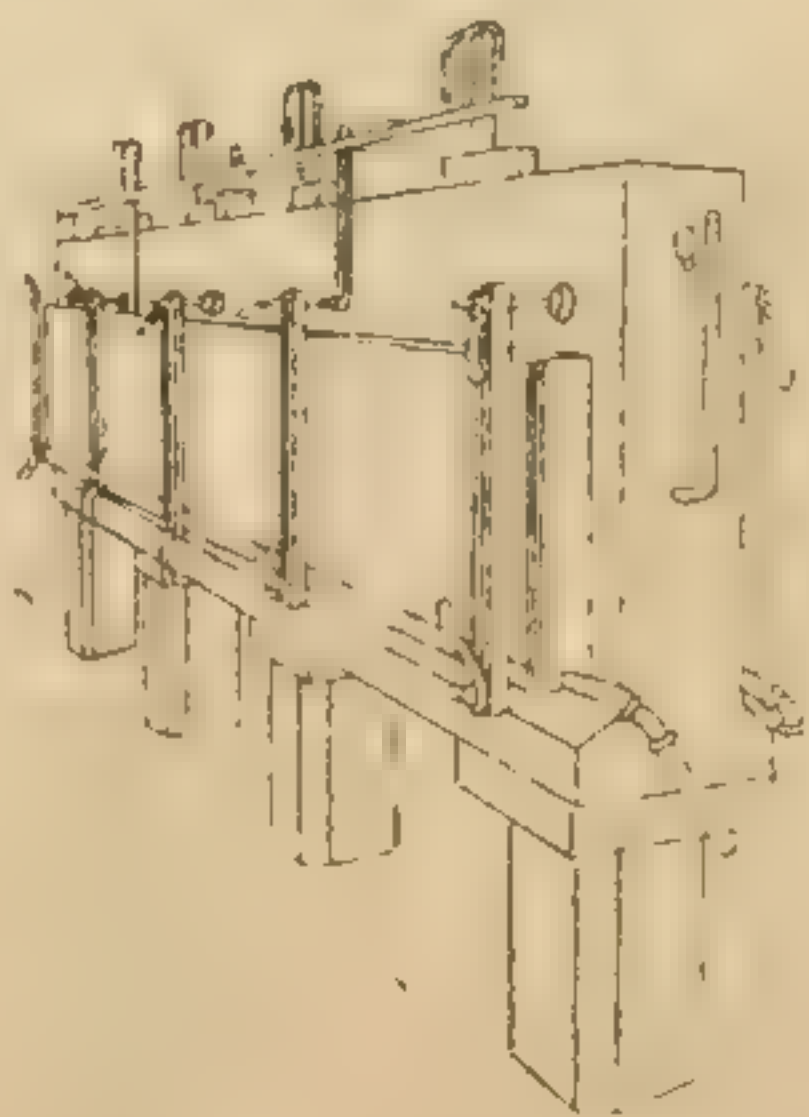


Рис. 24. Установка Аллен-Мур.

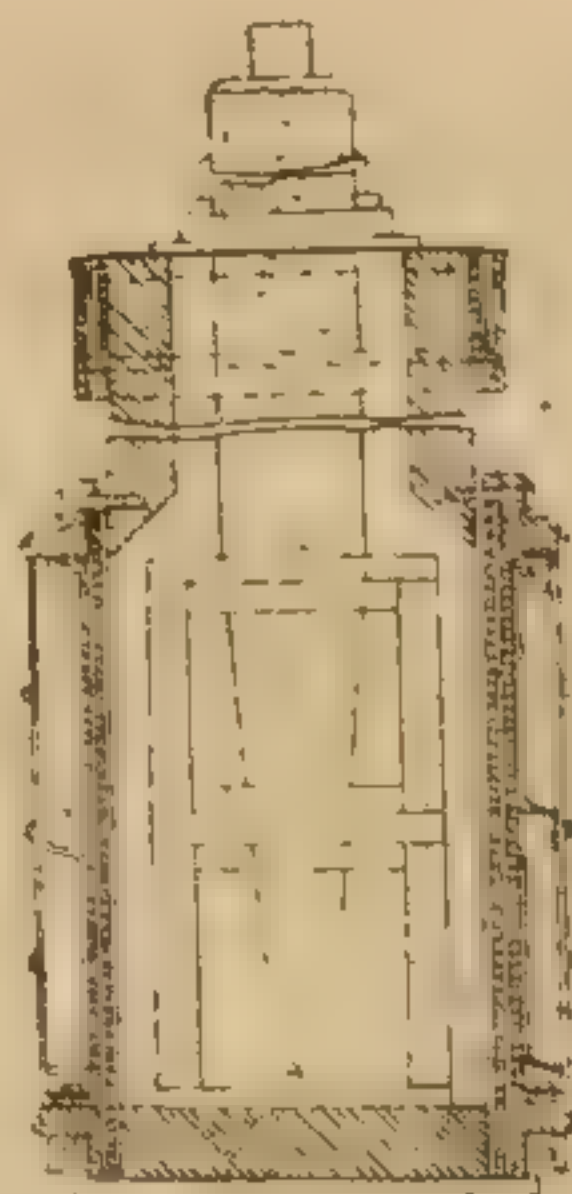


Рис. 25. Вертикальный разрез установки Аллен-Мур.



После войны по способу Нельсона стали работать некоторые фирмы в Австрии и Швеции.

Однако, продолжительная работа установок Нельсона обнаружила и у них ряд существенных недостатков, о которых будет сказано ниже. Таким образом, успех этих установок был лишь кратковременным.

На рис. 26 дана в двух видах схема установки, а на рис. 27 ее общий вид.

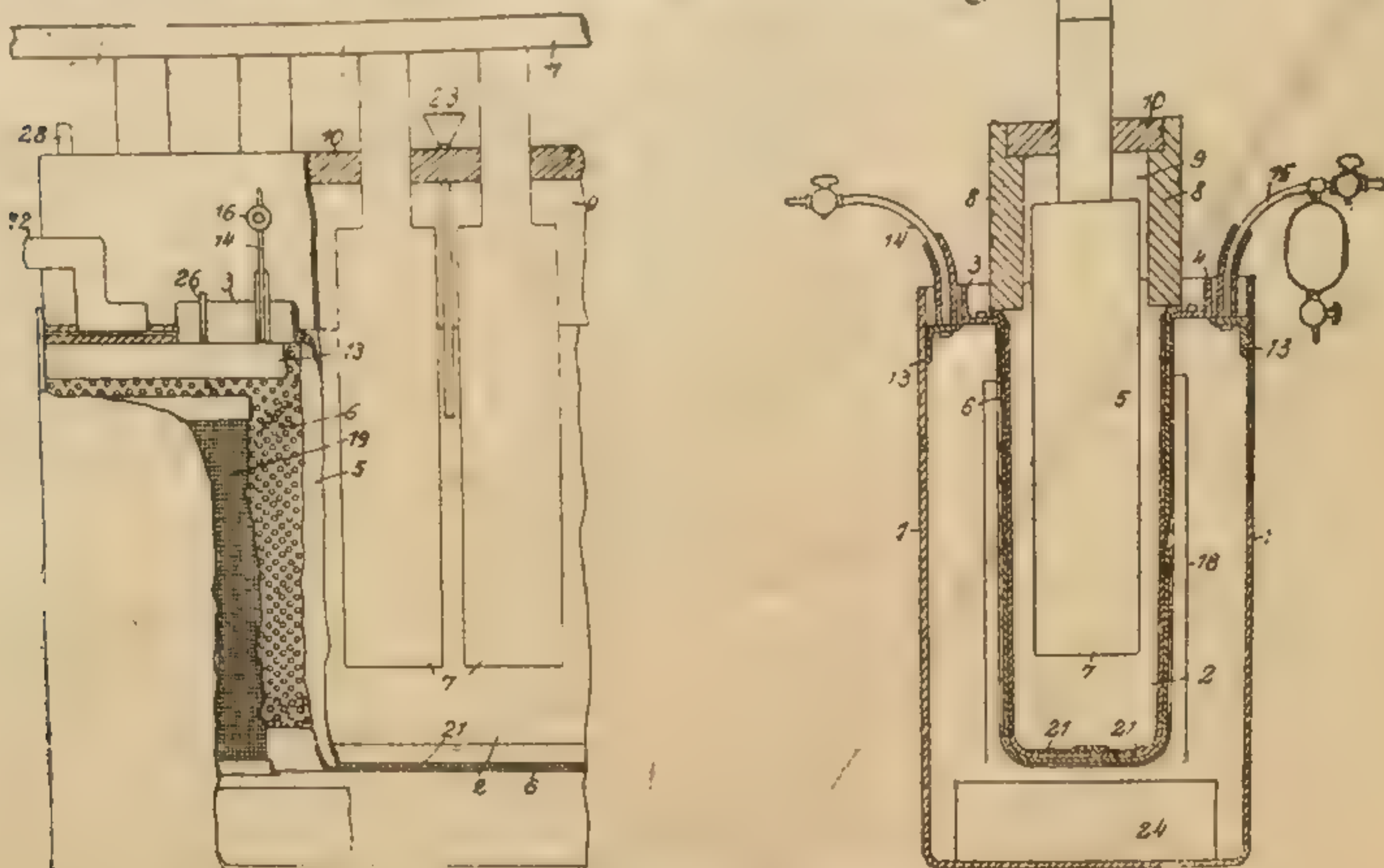


Рис. 26. Схема установки Нельсона.

Асбестовая диафрагма 21 покрывает железную сетку 6, служащую катодом и имеющую форму мешка. Этот мешок закрывает анодную камеру 5 (анод 7) снизу и с двух боков. Остальные бока и верх сделаны из цемента. Катод-диафрагма прикреплена к железной ванне 1 угловым железом 3, 4, 13. Анодная крышка 8, 10 сделана из бетона или шифера. Остальная конструкция также проста и дешева. 7 — аноды из искусственного графита в виде палочек

овальной формы. Путем натирания этих анодов соответствующими веществами (парафин и т. д.), их сохраняемость увеличивается в два-три раза. Раствор, подвергаемый электролизу, вводится через воронку 23. Через трубку 15 вводится в катодное пространство пар, через трубу 14 пар выпускается. Через трубку 26 — отводится водород, а через фаянсовую трубку 28 — хлор. 11 и 12 — присоединение тока.

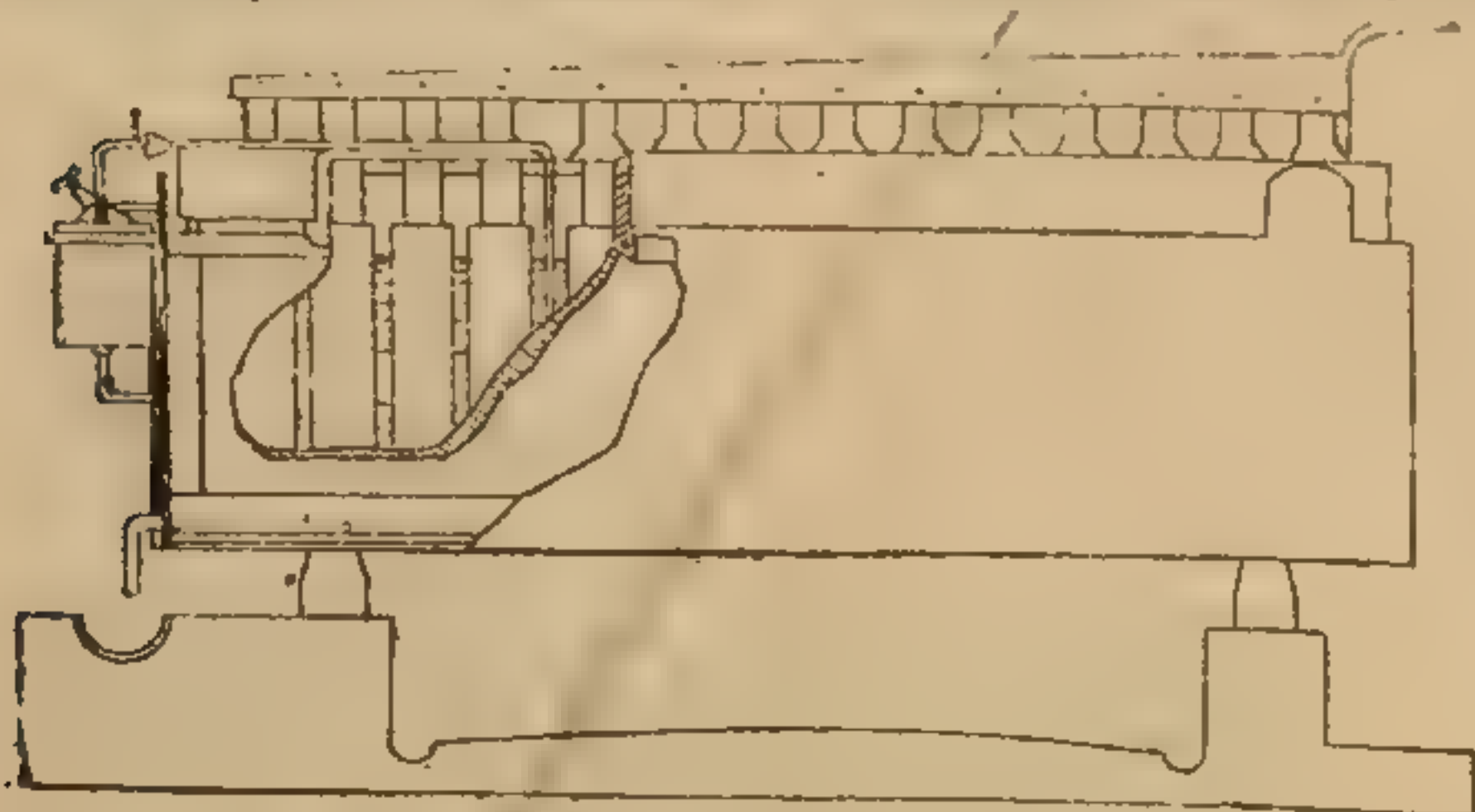


Рис. 27. Внешний вид установки Нельсона.

Каждая ванна Нельсона состоит из 14 таких батарей.

При электролизе раствор просачивается через асбестовую диафрагму из анодного отделения в катодное и вытекает у конца ванны, содержа от 8 до 12% объемных едкого натра, смешанного с 14—16% соли в открытый сток и трубу, через которую самотеком идет в сборники слабого раствора едкого натра.



Существенным недостатком установки Нельсона является то, что при самых незначительных дефектах в аппарате легко получить хлор, содержащий водород, сжижение которого не только затруднено, но и крайне опасно, так как водород с хлором в определенных соотношениях образует взрывчатую смесь.

Проникновение водорода в анодное пространство, где образуется хлор, возможно при образовании дефектов в цементной части анодной камеры. Образование же этих дефектов происходит очень легко, так как кислый анодный раствор легко разъедает цемент.

Кроме того, образование водорода возможно еще более легко вследствие покрытия диафрагмы ржавчиной. Образовавшаяся на катоде ржавчина восстанавливается благодаря электролизу до железа, которое проникает в анодное пространство, где при взаимодействии с кислой анодной жидкостью выделяется водород.

Образование ржавчины на катоде особенно легко имеет место, когда вследствие вынужденной остановки ванны и перерыва тока кислая хлорсодержащая анодная жидкость устремляется через диафрагму к катоду.

Другим недостатком установки Нельсона является частая смена диафрагм (каждые 3 месяца) при относительной сложности монтажа.

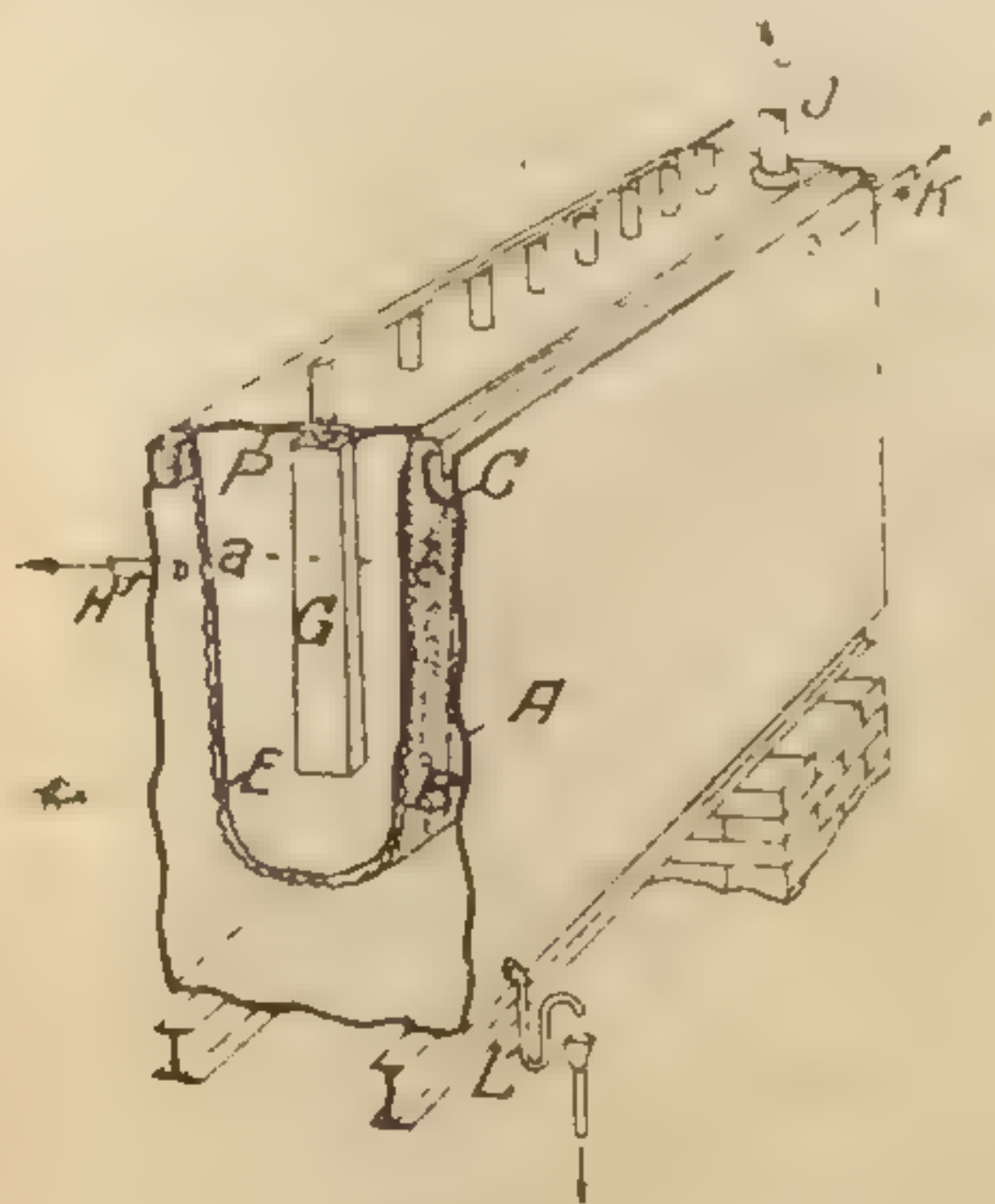


Рис. 28. Схема установки  
Крэбса.

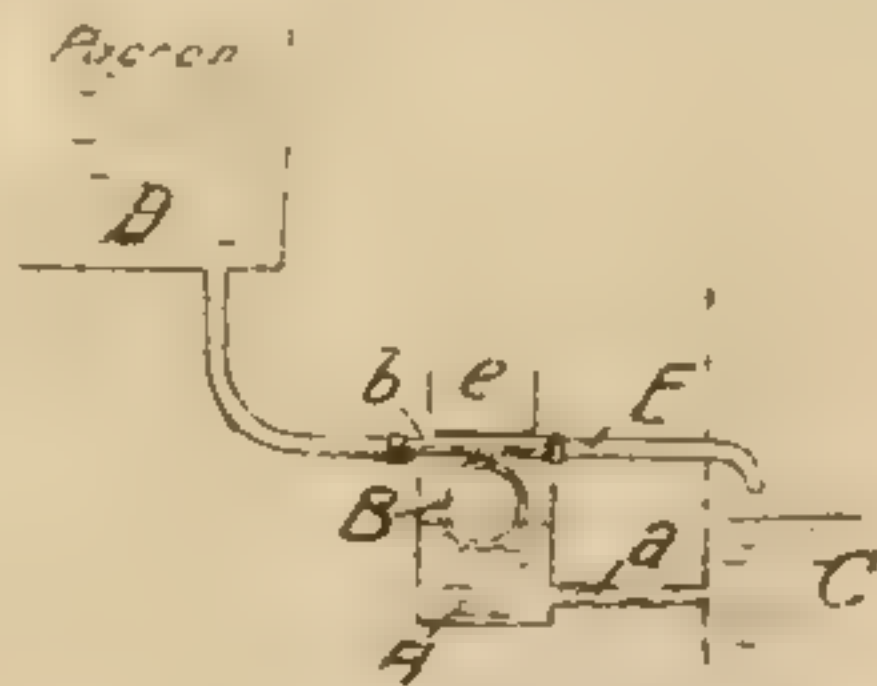


Рис. 29. Регулятор уровня  
• в установке Крэбса.

Установка  
Крэбса (82, 83).  
Дальнейшие конст-

руктивные изменения в установках, работающих по рассматриваемому принципу, принадлежат Крэбсу.

Главнейшим отличием установки Крэбса от установки Нельсона является устройство катод-диафрагмы.

Катод - диафрагма замыкает анодную камеру со всех сторон.

Диафрагма иначе наложена на катод, чем в установке Нельсона. Последний применил двойной слой асбестовой бумаги, при чем диафрагма имеет всюду одну и ту же толщину. Крэбс же накладывает один слой асбестовой бумаги на другой таким образом, что диафрагма снизу толще, чем сверху. Это улучшает равномерность проникновения

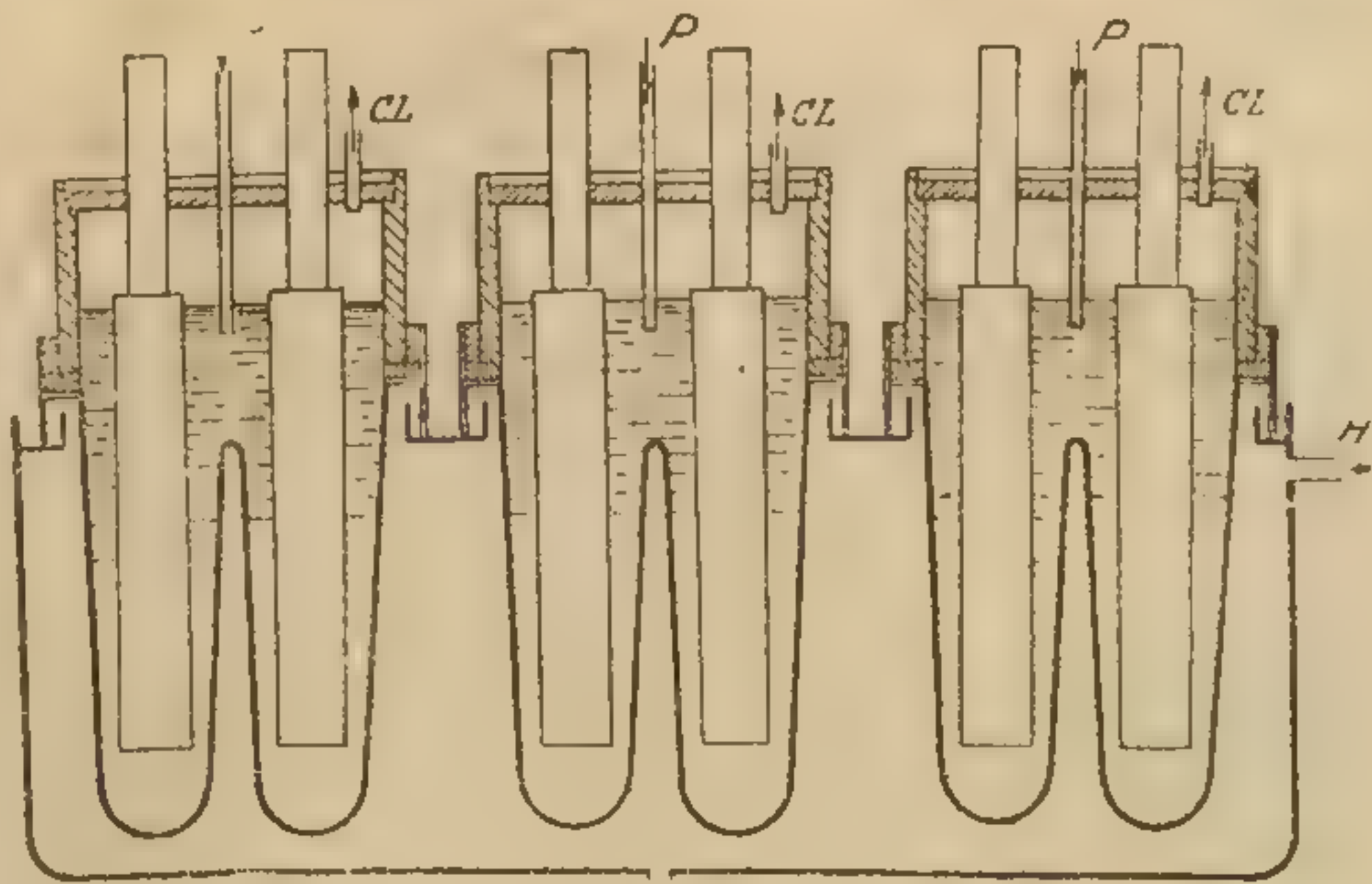


Рис. 30. Схема последовательного соединения вани Крэбса.

электролита через диафрагму, так как нижние слои жидкости, находящиеся под большим гидростатическим давлением встречают соответственно и большее сопротивление при проникновении через диафрагму.

Схема установки Крэбса изображена на рис. 28.

Установка представляет собою прямоугольную высокую ванну, в которую опущена железная сетка В. Эта сетка соединена с ванной гидравлическим



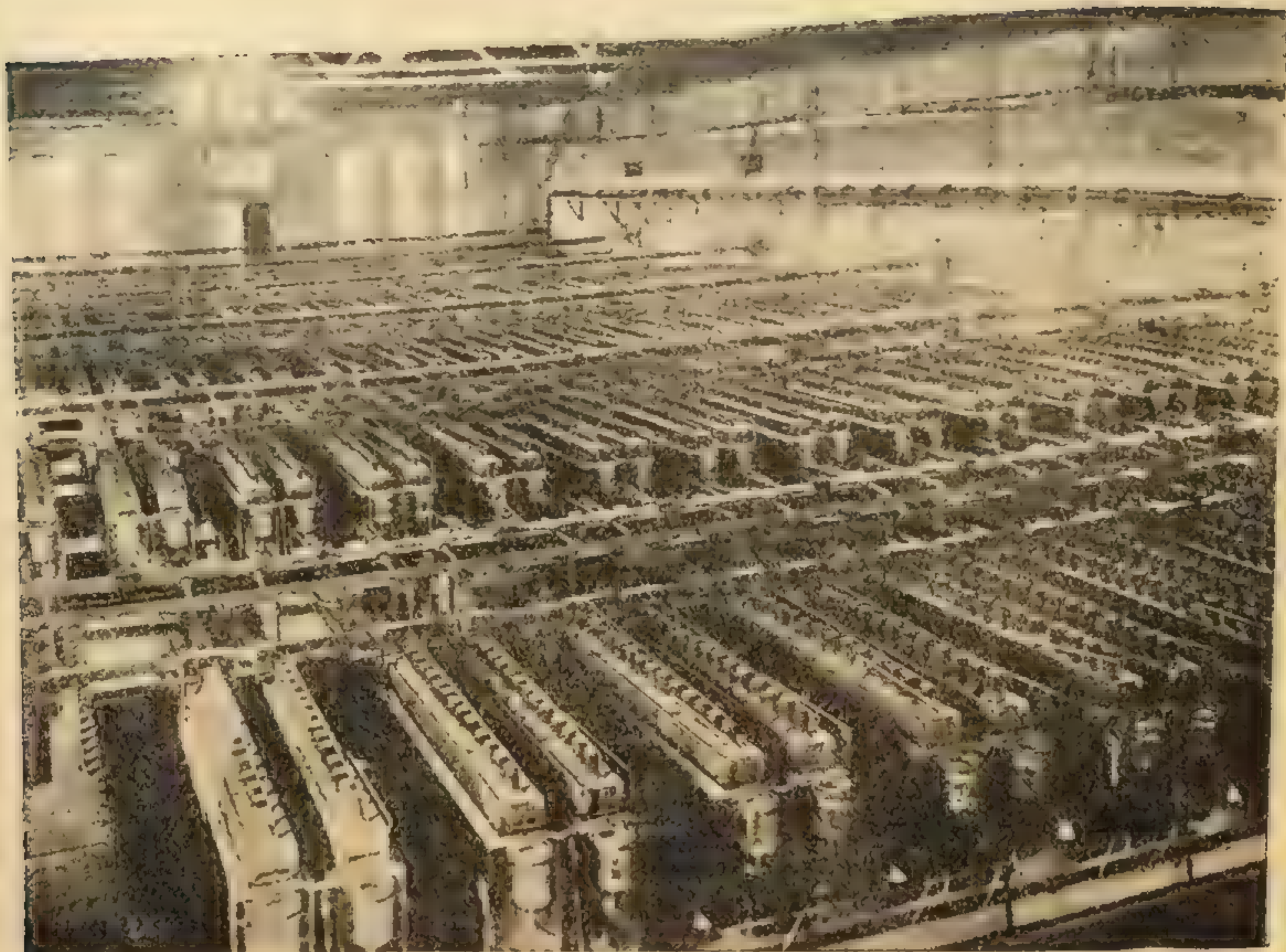


Рис. 31. Общий вид электролизного зала с установками Крэбса.



Рис. 32. Внешний вид 2-х ванн Гиббса, соединенных последовательно.

ным пространством *C* электролитической ванны. В баке *D* находится рассол, который по трубке *E* может стекать в анодное пространство *C*. Часть *b* трубки *E* резиновая. Выше

запором *C*. К железной сетке плотно прилегает асбестовая диафрагма *E*. Через крышку *F* в анодное пространство входят графитовые прямоугольные электроды *G*. В одной ванне помещаются 15 таких электродов. Хлор из анодного пространства выходит через трубу *J*, а водород из катодного пространства — через трубу *H*. Рассол, подлежащий электролизу, поступает через трубу *K*. Щелочь из катодного пространства вытекает через трубу *L*. Для сохранения гидростатического давления рассол должен постоянно находиться на уровне *a—b*. Постоянный уровень достигается особым приспособлением.

Устройство этого приспособления, изображенного на рис. 29, весьма просто и остроумно.

В маленьком стеклянном резервуаре *A* плавает пустотелый, также стеклянный шар *B* (поплавок). Резервуар *A* соединяется трубкой *a* с анод-

Н  
тельно  
А—ан  
М—вы  
выход  
ход х  
Е  
сечен  
бса за  
но м  
(в 2  
напр.  
сона)  
ной  
новки  
прост  
что п  
часто  
в рас  
стем  
значен  
ровне  
к 10  
медн  
крас



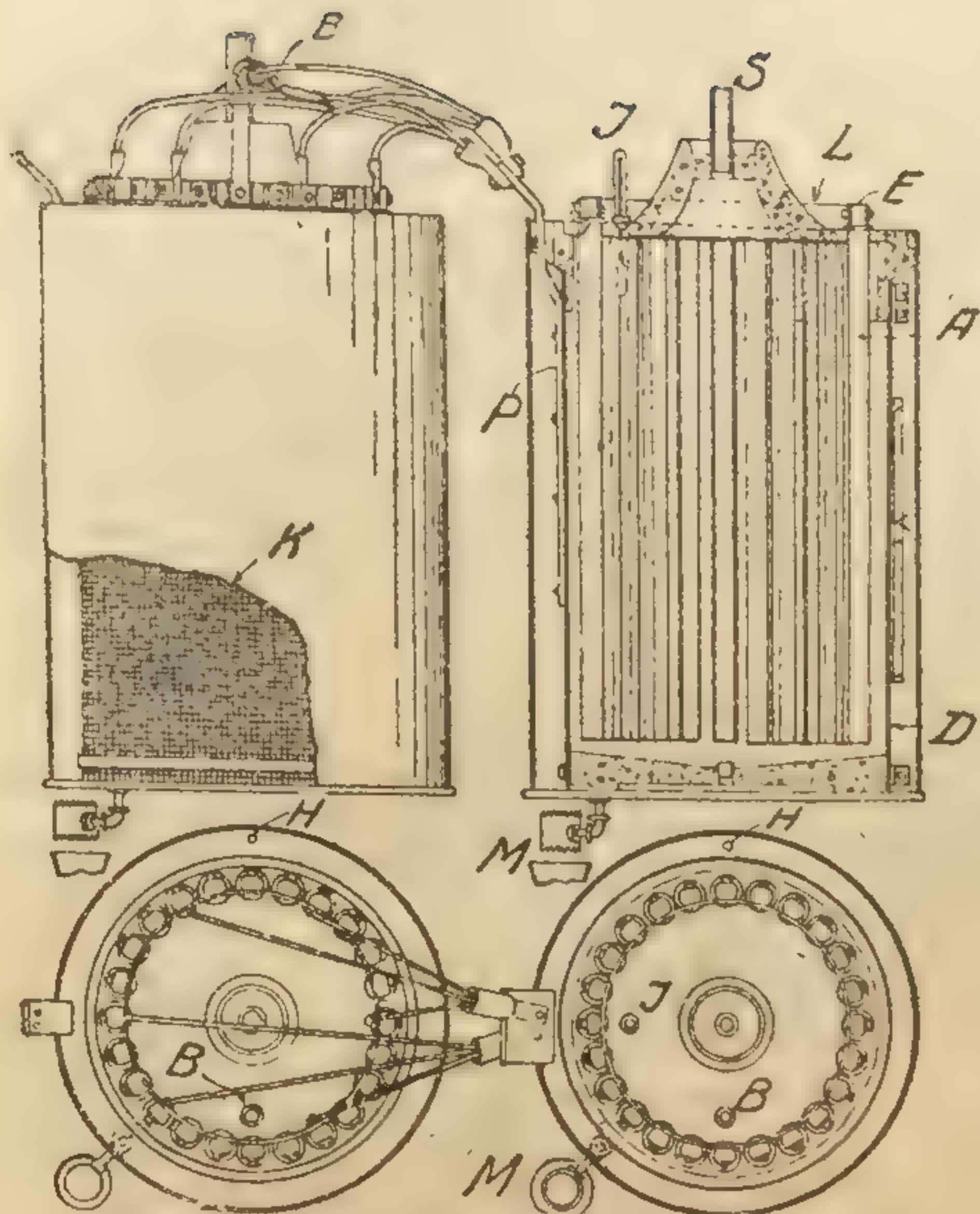


Рис. 33. Схема двух ванн Гиббса, соединенных последовательно.

На рис. 32 и 33 изображены две таких ванны, соединенные последовательно, *B* — приток рассола, *L* — указатель уровня рассола, *K* — катод, *A* — анод, *D* — диафрагма, *M* — выход щелока, *H* — выход водорода, *S* — выход хлора.

Благодаря круглому сечению установка Гиббса занимает значительно меньшую площадь, (в 2 раза меньшую, чем напр. установка Нельсона).

Другой отличительной чертой этой установки является большая простота монтажа, что при необходимости частой смены диафрагм в рассматриваемых системах имеет большое значение. При монтаже анодный колпак, к которому, при помощи медных колец, прикрепляются 24 графитных электрода, небольшим подъемным краном вставляется в резервуар, сделанный из стали с приваренным дном

этой трубки имеется стержень *e*. Резиновая трубка *l* как бы зажата между стержнем *e* и пустотелым шаром *A*.

Предположим, что уровень в анодном пространстве, а следовательно и в сосуде *B*, таков, что шар *B* сплюснвает резиновую трубку и тем самым закрывает приток рассола из резервуара *A* в электролитическую ванну. Когда уровень в электролитической ванне и, следовательно, в резервуаре *A*, понизится, то поплавок *B* опустится и через резиновую трубку *b* рассол может свободно течь в электролитическую ванну. Благодаря такому устройству автоматически осуществляется постоянный уровень рассола в анодном пространстве.

Последовательное соединение ванн Крэбса показано схематически на рис. 30, а общий вид электролизного зала на рис. 31.

Установка Гиббса (Ворса) (84—89). В противоположность Крэбсу и Нельсону Гиббс сконструировал ванны круглого сечения.

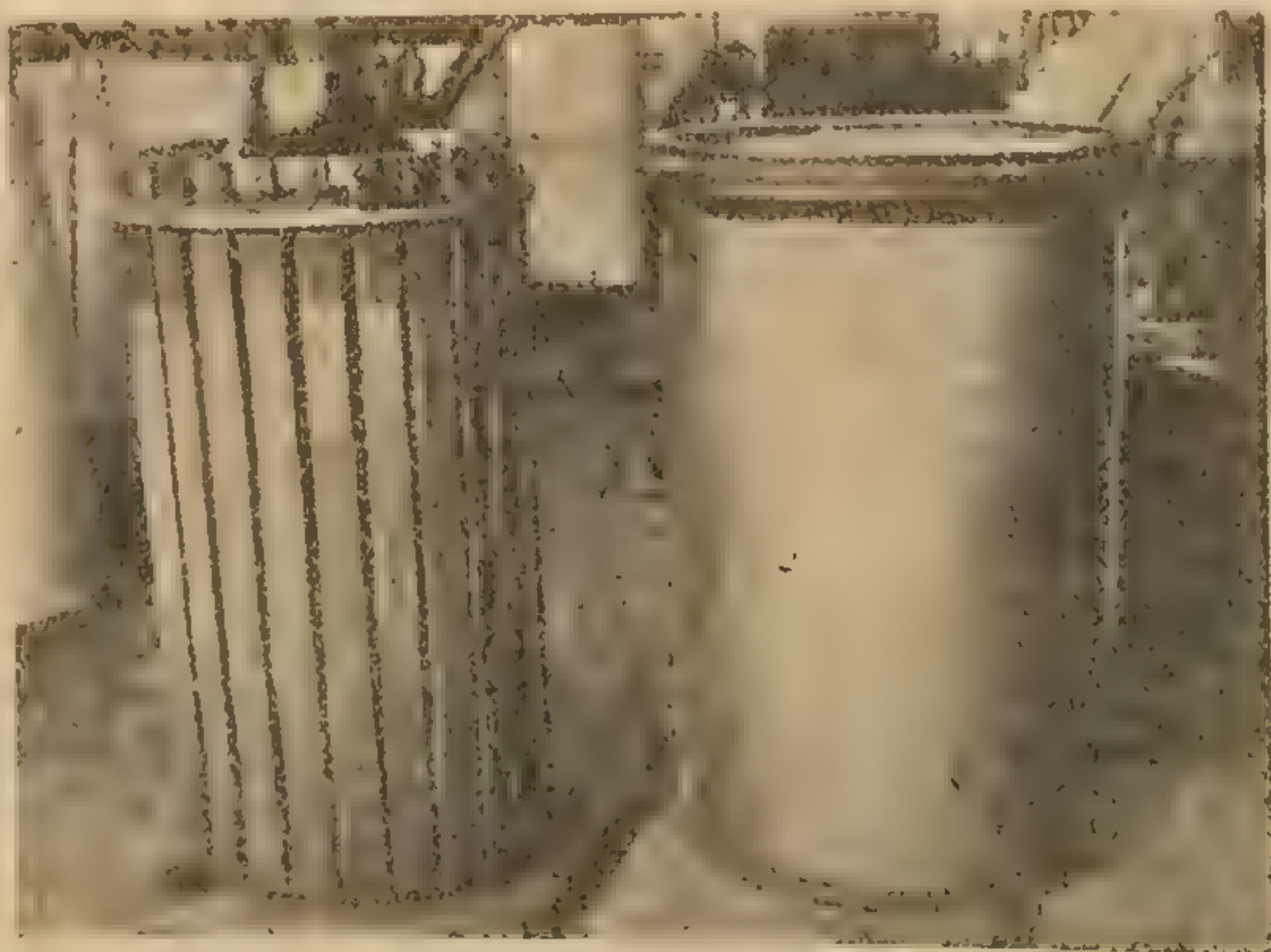


Рис. 34. Ванна Гиббса в разобранном виде.



(см. рис. 34). Подобным же образом вставляется и катод. Герметичность достигается при помощи асбестовых шнуров и хлороупорной замазки. 6 рабочих в рабочий день могут подобным образом смонтировать 35 ванн.

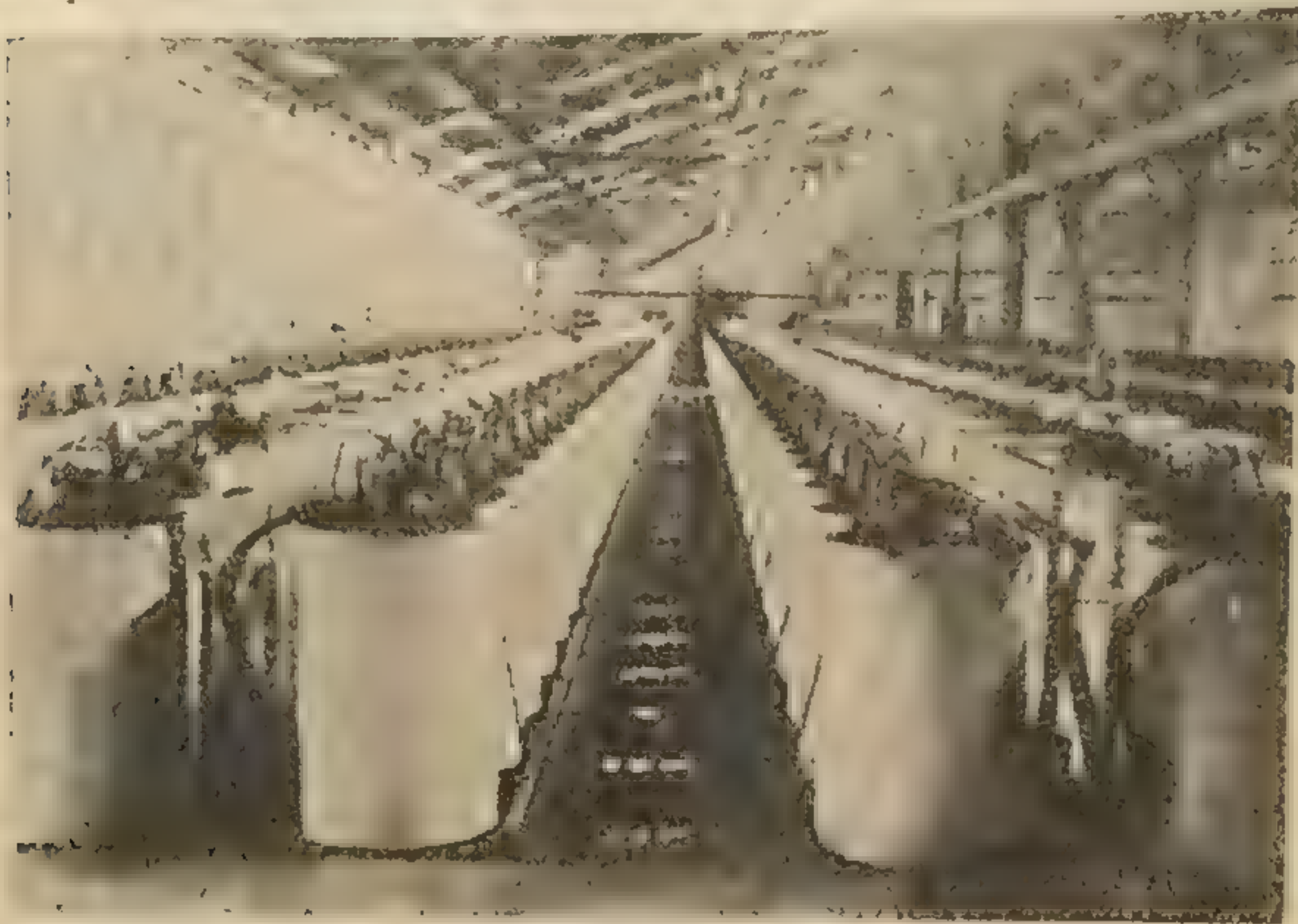


Рис. 35. Вид электролизного зала с установками Гиббса.

торые существенные дополнения. Эти дополнения сделаны для обеспечения равномерного прохождения электролита через диафрагму.

Как было уже упомянуто выше, благодаря различию гидростатического давления в верхней и нижней части анодной камеры протекание электролита через диафрагмы происходит неравномерно. Эта неравномерность сказывается тем более ощутительно на процессе электролиза, что ток подводится к аноду сверху и плотность его, — вследствие потери в аноде — книзу убывает. И так мы имеем наименьшую плотность тока там, где процесс электролиза должен бы, благодаря более быстрому просачиванию электролиза через диафрагмы происходить наиболее интенсивно.

С другой стороны, недостаточное просачивание анодной жидкости через диафрагмы в их верхней части ведет к замедлению смывания анодным раствором ионов  $\text{OH}'$  с диафрагмы, а это ведет к проникновению этих ионов в анодное пространство.

Таунсенд заполнил катодное пространство керосином. Этим он одновременно достиг: 1) уравнивания гидростатического давления, 2) быстрого смывания  $\text{OH}'$ -ионов с диафрагм, благодаря непрерывному выделению керосина пузырьками выделяющегося на катоде водорода, 3) возможности применения более тонких диафрагм при той же плотности тока.

Разрез ванны Таунсенда изображен на рис. 36, а ее внешний вид на рис. 37.

В анодное пространство опущены аноды  $A$ .  $D$  — диафрагма-катод, устроенная аналогично предыдущим установкам. В качестве диафрагмы Таунсенд применил асбестовую ткань, покрытую слоем пасты из окиси железа и каль-

Вид электролизного зала с установками Гиббса изображен на рис. 35.

Шведский вариант этой системы носит название „Дэвис - Гамильтон“, вариант СССР „Х — 2“.

Установка Таунсенда (90—94). В то время как Нельсон, Крэбб и Гиббс дали в своих установках лишь конструктивно различное воплощение принципа Гаргревс-Берда, Таунсенд внес в него неко-

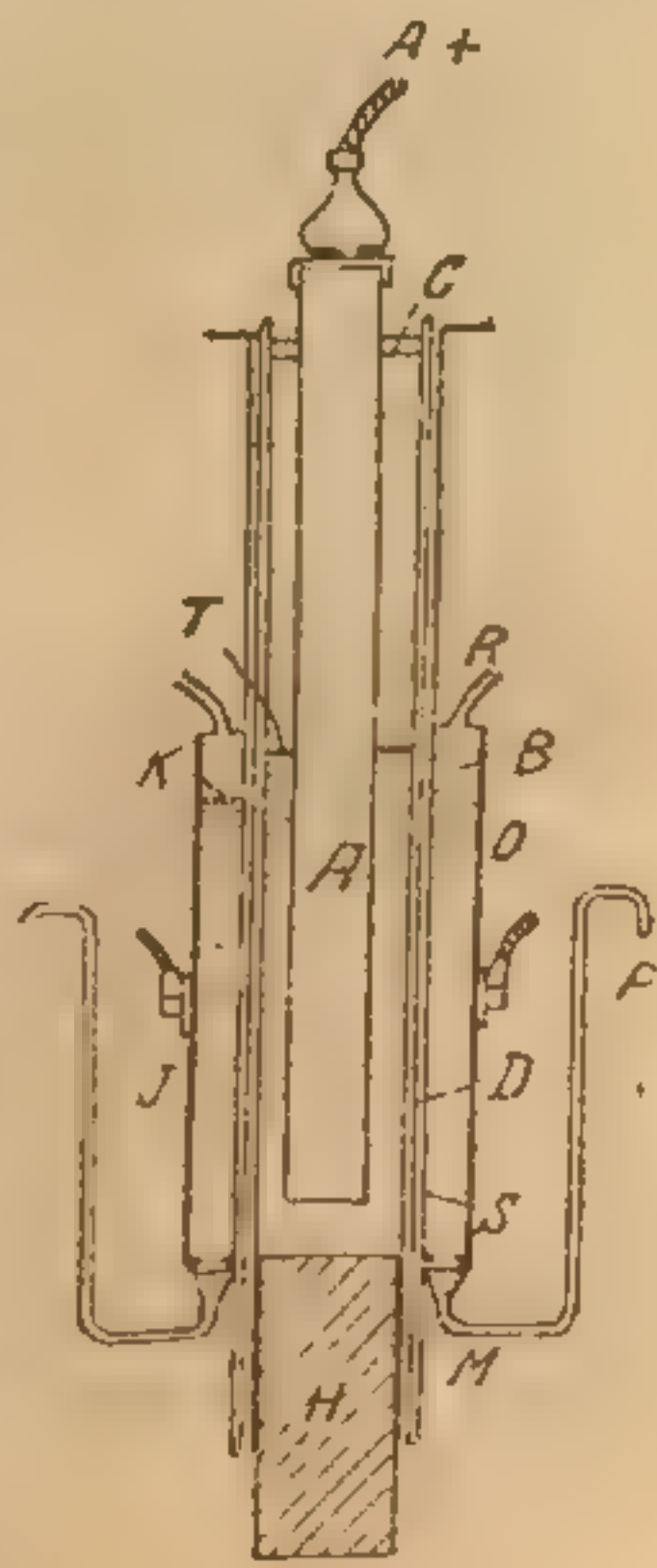


Рис. 36. Разрез ванны Таунсенда.



котара (смесь охры и мумии) и коллоидальной окисью железа. Жидкость, подвергаемая электролизу, вступает в анодное пространство и, проникая через диафрагму к железным листам, служащим катодом, обогащается там щелочью. Катодное пространство заполнено керосином, который стоит почти на том же уровне, что и раствор во внутренней камере. Для выхода водорода предназначена труба *R*; прежде чем поступить в нее, водород вызывает оживленное течение керосина вдоль катода. Движение это увлекает за собой насыщенный щелочью электролит, который собирается под керосином в нижней части катодного пространства и, не приходя более в соприкосновение с диафрагмой, переливается по мере накопления через *M—P*. Керосин предохраняет также железные части катода от разъедания.

Установки Таунсенда строятся в настоящее время на 4-5 тысяч ампер.

Сравнительно незначительное напряжение при высокой плотности тока является возможным благодаря легкой проницаемости диафрагм и очень незначительному расстоянию между электродами.

Так как в аппарате имеется незначительное количество раствора, то он благодаря большой силе тока достаточно сильно нагревается (до 70°).

Таким образом установка имеет ряд бесспорных преимуществ.

Главным ее недостатком является огнеопасность, вследствие пользования керосином (в 1910 г. установка Таунсенда на Ниагарских водопадах сгорела). Другим недостатком является трудная доступность установки при необходимости ремонта.

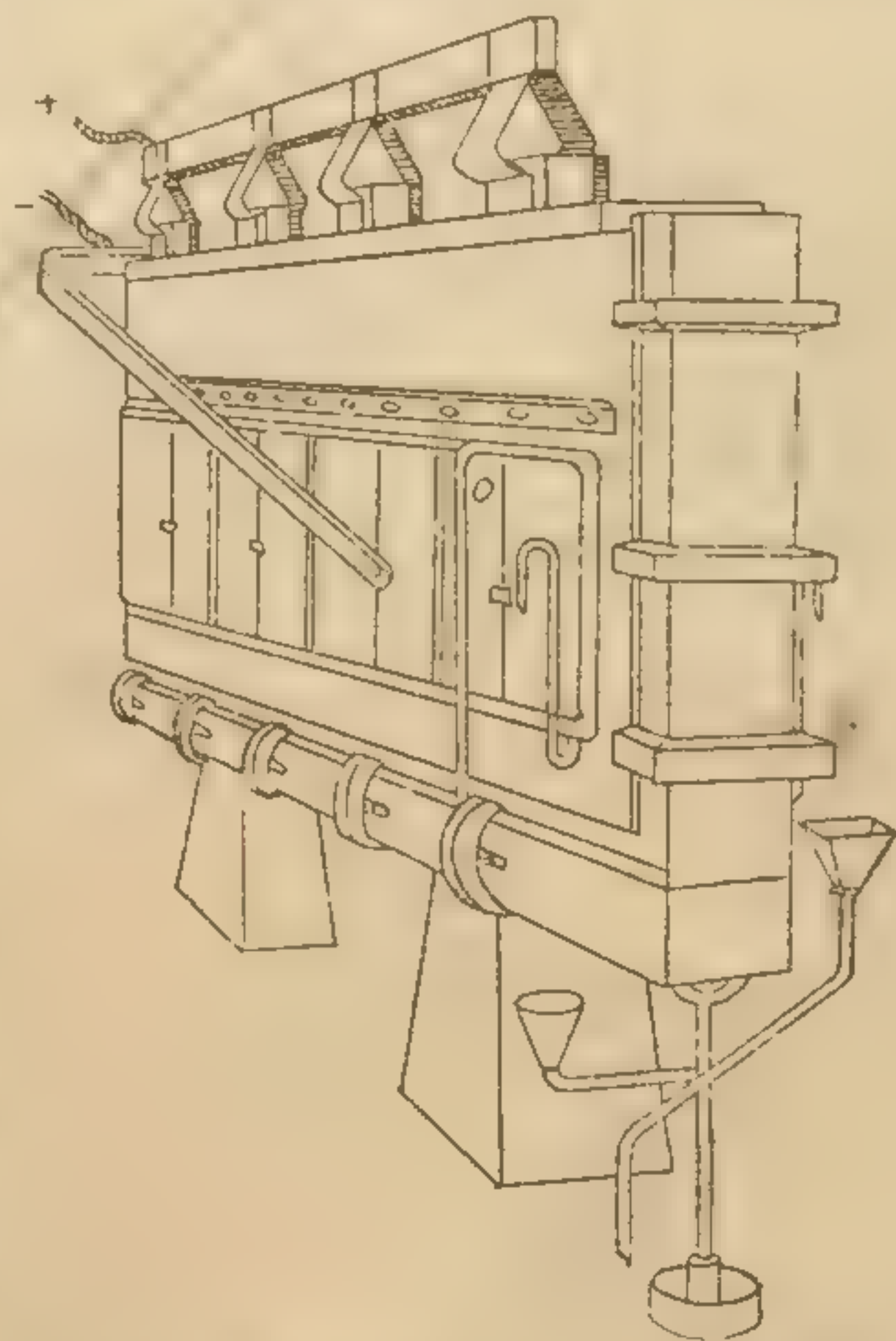


Рис. 37. Внешний вид ванны Таунсенда.

### Конструкция с горизонтальной диафрагмой.

Чтобы обеспечить равномерное удаление обогащенной щелочью жидкости с диафрагмы, во многих случаях перешли к горизонтальным диафрагмам.

Действие тяжести анодного раствора оказывается в таком случае одинаковым во всех частях диафрагмы. Путем регулировки гидростатического давления расположенного над диафрагмой слоя жидкости можно обеспечить достаточную быстроту прохождения раствора, даже при достаточной толщине и соответствующей прочности диафрагмы.

В этом случае нет необходимости в применении особых мер для быстрого удаления катодной щелочи, так как сила тяжести заботится о том, чтобы жидкость быстро и равномерно капала с катода, сделанного хотя бы из проволочной сетки.

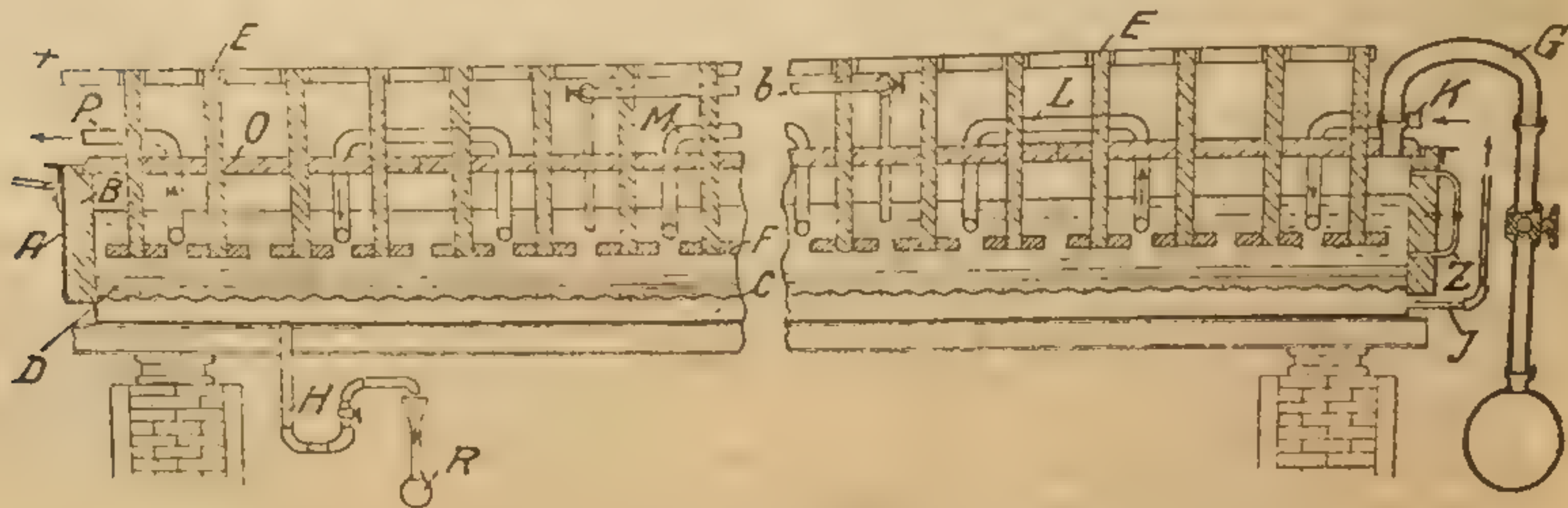
Дальнейшая выгода такого расположения заключается в следующем: при вертикальной диафрагме ионы  $\text{OH}'$ , проникающие в тесную анодную камеру, встречают там сильное движение жидкости, вызванное оживленным выделением газа, и потому быстро входят в соприкосновение с хлором. При горизонтальной же диафрагме катод может быть расположен в таком расстоянии от диафрагмы, чтобы ток хлора, устремляющийся вверх, не приводил вообще в движение прилегающих к диафрагме слоев жидкости. Гидроксильные



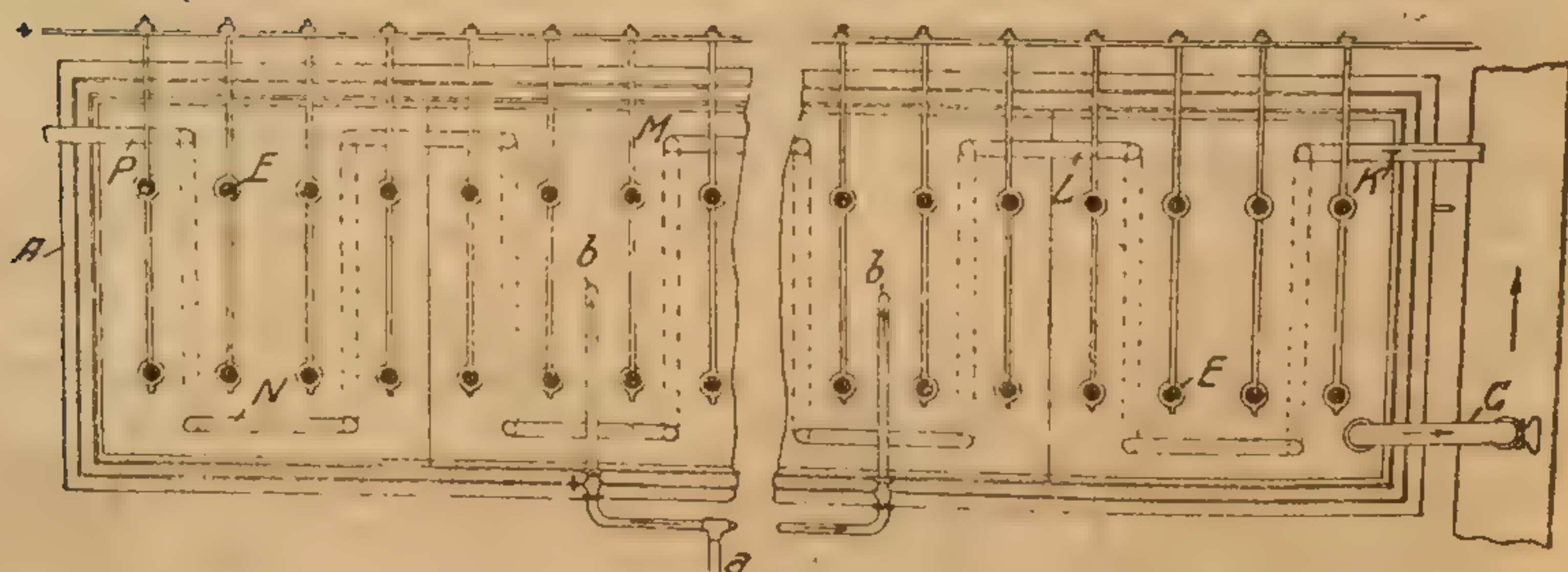
ионы, проникающие сквозь диафрагму, будут тогда собираться возле последней и только медленно двигаться по направлению к аноду.

Кроме того, преимуществом употребления горизонтальных диафрагм является то, что диафрагмы находятся в этом случае в соприкосновении

*Продольный разрез.*



*План*



*Поперечный разрез.*

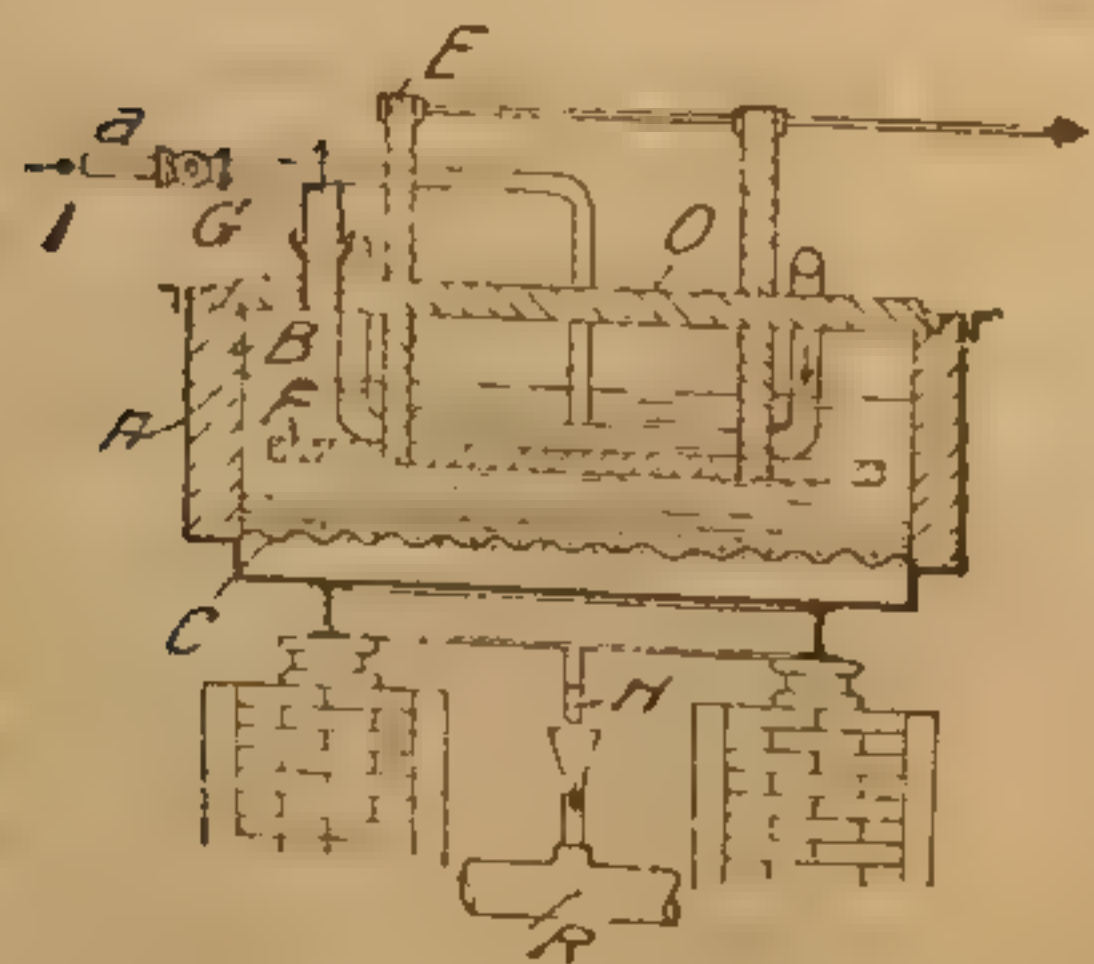


Рис. 38. Схема установки Сименс-Биллитера.

только со щелочными жидкостями, благодаря чему они сохраняются значительно больший срок, чем вертикальные диафрагмы, которые подвергаются действию кислотной и щелочной жидкости одновременно.

Благодаря большему гидростатическому давлению горизонтальные диафрагмы делаются большей толщины, что тоже увеличивает время их службы.

Недостатком метода является потребность в значительно большей площади для установок и значительно большая их стоимость.

В то время как для установок с вертикальными диафрагмами существует весьма большое количество конструкций, из которых мы приводили только главнейшие и новейшие, для установок с горизонтальной диафрагмой существует только одна конструкция.

Установка Сименс-Биллитера (95). Продольный и поперечный разрез установки, а также план ее даны на рис. 38.







щелочи, чем дольше электролит остается вблизи катода, иными словами — чем выше становится в нем концентрация щелочи по сравнению с концентрацией два ряда графитовых анодов  $E$ , приготовленных из ачесо-хлористой соли. Продолжительность пребывания щелочного раствора около катода определяется скоростью течения электролита, которая зависит от сопротивления диафрагмы и действующего на последнюю гидростатического давления.

Так как сопротивление диафрагмы в ходе процесса изменяется хотя бы даже на небольшую величину, то, следовательно, изменяется и скорость течения электролита.

Чтобы сделать ее постоянной, что имеет, как мы видели, большое значение для всего хода процесса, в последних конструкциях ванны к ней приспособлено простое, но надежное регулировочное приспособление.

В этом приспособлении регулируется скорость выхода из аппарата водорода. Увеличивая или уменьшая эту скорость, можно создавать большее или меньшее противодавление в каюдном пространстве и тем самым, в той или иной мере, препятствовать прохождению электролита через диафрагму.

Устройство регулятора давления изображено на рис. 39. Водород по трубе  $a$  поступает в стеклянный сосуд  $b$ , уровень жидкости в котором, вследствие наличия трубки  $d$ , соединяющей сосуд  $b$  с ванной, соответствует уровню рассола в ванне  $A-B$ , есть нормальный уровень электролита. При повышении уровня рассола в ванне, повышается, следовательно, и уровень жидкости в сосуде  $b$ . Трубка  $a$  опущена в жидкость сосуда  $b$  на глубину, примерно, 40 мм. При повышении уровня жидкости в сосуде  $b$  повысится сопротивление проходу водорода, благодаря чему увеличится давление в катодном пространстве и уменьшится скорость протекания жидкости через диафрагму.

## 2. Метод колокола или расслоения.

Для того чтобы предохранить образовавшуюся у катода щелочь от соприкосновения с анодом, по существу нет необходимости в диафрагме. Достаточным является помешать выделяющемуся у катода водороду увлекать за собою щелочь по направлению к аноду и воспрепятствовать по возможности взаимной диффузии и конвекции католита и анолита.

Это может быть технически осуществлено различным образом.

Первоначальное осуществление этот метод получил в Ауссигской установке, где применяются бетонные колпаки, покрывающие сверху анод и имеющие вид колокола. Отсюда и название „метод колокола“, хотя применение такой конструкции для вышеуказанной цели отнюдь не обязательно.

Если опустить в цилиндрическую ванну  $Z$ , наполненную раствором поваренной соли, широкую — открытую с двух сторон трубу —  $R$ , опустив в эту трубу анод  $A$ , и окружить эту трубу кольцеобразным катодом  $K$ , как показано на рис. 40, и производить электролиз, то на катоде будет происходить выделение водорода и образование щелочи, а на аноде будет происходить выделение хлора.

Так как концентрация раствора хлорида во время электролиза убывает, как на то указывалось выше, а концентрация щелочи возрастает, то во время электролиза катодный раствор обладает большей плотностью, чем анодный. Тяжелый щелочной катодный раствор располагается поэтому под более легким анодным раствором и образует с ним легко замечаемую поверхность раздела  $G$ . В непосредственной близости от анода будет иметься кислый насыщенный хлором раствор и небольшое количество соляной кислоты, образующейся при анодном разложении угля. Хлор из раствора и соляная кислота будут диффундировать навстречу приходящим гидроксильным ионам, и, нейтрализуя их, создадут некоторый нейтральный слой, ниже которого лежит щелочной катодный раствор, а выше — кислый анодный.

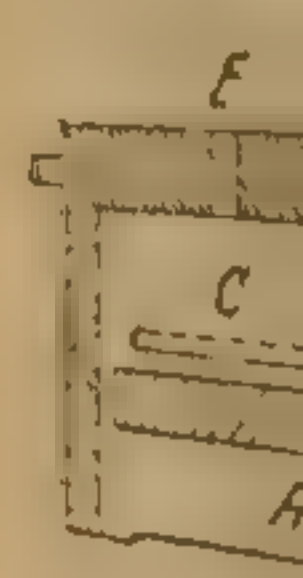


Рис.

закруглен, ч  
его поверхн  
пропущенно  
кола. В осн  
который с  
раствора.  
в две гориз  
снабженные  
верстиями.  
твор равно  
части коло  
ветствующе  
ложно нап  
иснов. Так  
ное движен  
к аноду  
электролит  
мере накоп  
труса  $E$ ,  
собой все  
асположен



Идея метода расслоения и заключается в том, чтобы заставить этот нейтральный слой играть роль диафрагмы, для чего необходимо удержать этот слой на определенной высоте. Так как по мере продолжения электролиза на катоде образуется гораздо больше щелочи, чем на аноде кислоты, то этот нейтральный слой, если не принять мер, будет все время подвигаться вверх, достигнет анода и гидроксильные ионы начнут разряжаться на аноде, что приведет к уже известным нам последствиям.

Для того, чтобы избежать этого, в анодное пространство поверх анода непрерывно вводится свежий раствор хлорида, а образовавшаяся щелочь вытесняется через кольцеобразное пространство над катодом.

Идея этого метода принадлежит Bein'y (96, 97), после чего рядом авторов (98—101) была подробно разработана его теория.

Ауссигская установка (102—105). Колокол, изображенный на рис. 41 в продольном, — в поперечном разрезе, состоит из узкого прямоугольного ящика, закрытого сверху и открытого внизу. Боковые стенки его сделаны из железа. Внутри же он выложен бетоном, который в свою очередь покрыт стеклом. Крышка колокола сделана из бетона. Железные стенки соединяются с отрицательным полюсом. Таким образом, катод располагается на внешней стороне колокола. Внутри колокола расположен угольный анод А, имеющий вид толстого стержня, почти заполняющего поперечное сечение колокола; по краям он

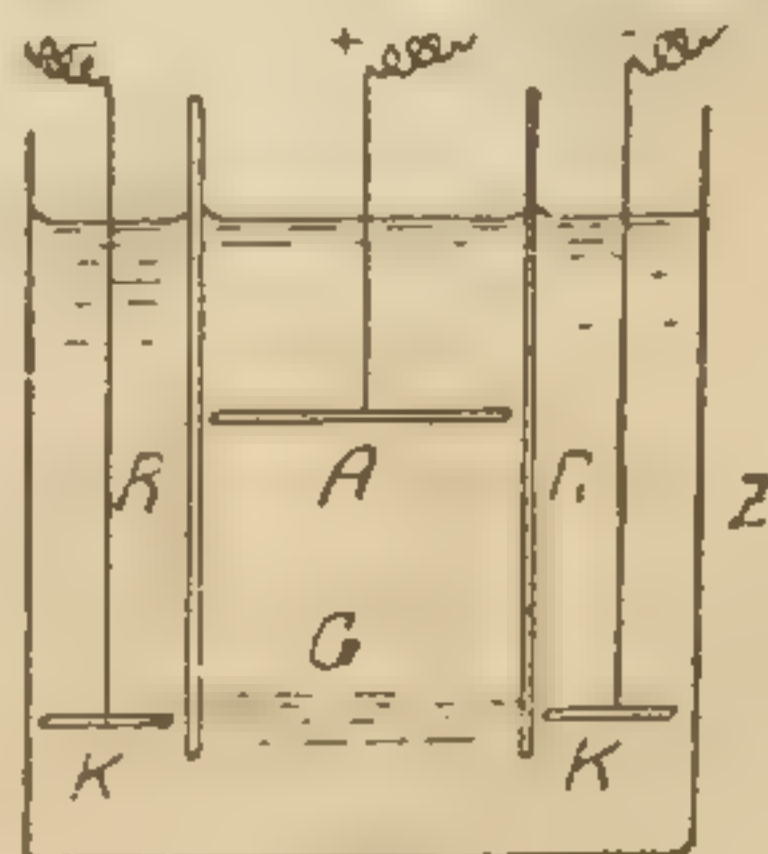


Рис. 40. Схема метода расслоения.

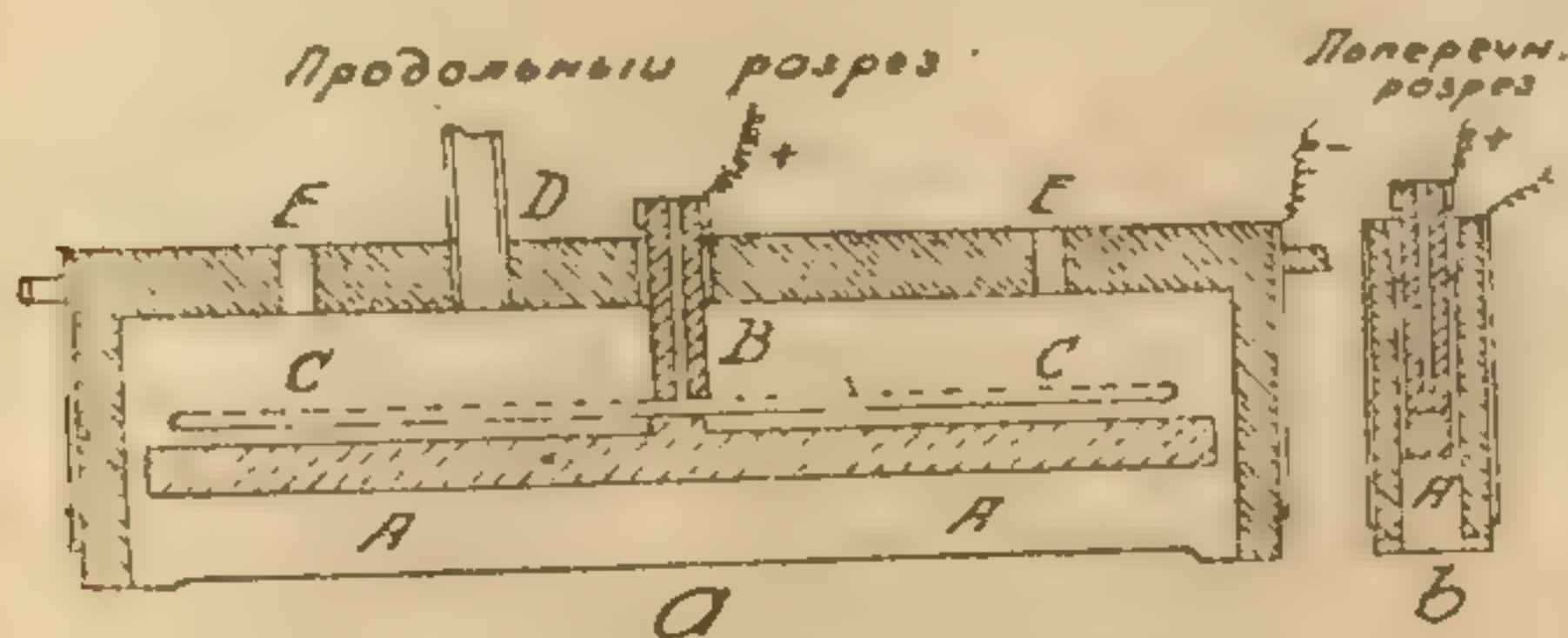


Рис. 41. Схема ауссигской установки.

закруглен, чтобы облегчить возможность выделения образующимся на нижней его поверхности пузырям хлора. Анод укреплен в вертикальной держалке В, пропущенной сквозь крышку колокола. В оси держалки сделан канал, который служит для подливания раствора. Канал этот продолжается в две горизонтальные трубы С и С<sub>1</sub>, снабженные на верхней стороне отверстиями. Через эти отверстия раствор равномерно поступает во все части колокола со скоростью, соответствующей скорости противоположно направленных гидроксильных ионов. Таким образом поступательное движение гидроксильных ионов к аноду сдерживается движением электролита, при чем катодит, по мере накопления щелочи, вытесняется из колокола.

Кроме уже упомянутой держалки, через крышку колокола пропущена труба Е, ведущая в соседний колокол. Подобные трубы соединяют между собой все расположенные в одной и той же ванне колокола, так что во всех осподствует одно и то же давление хлора. В среднем колоколе каждой ванны расположена труба D, отводящая хлор в газометр.

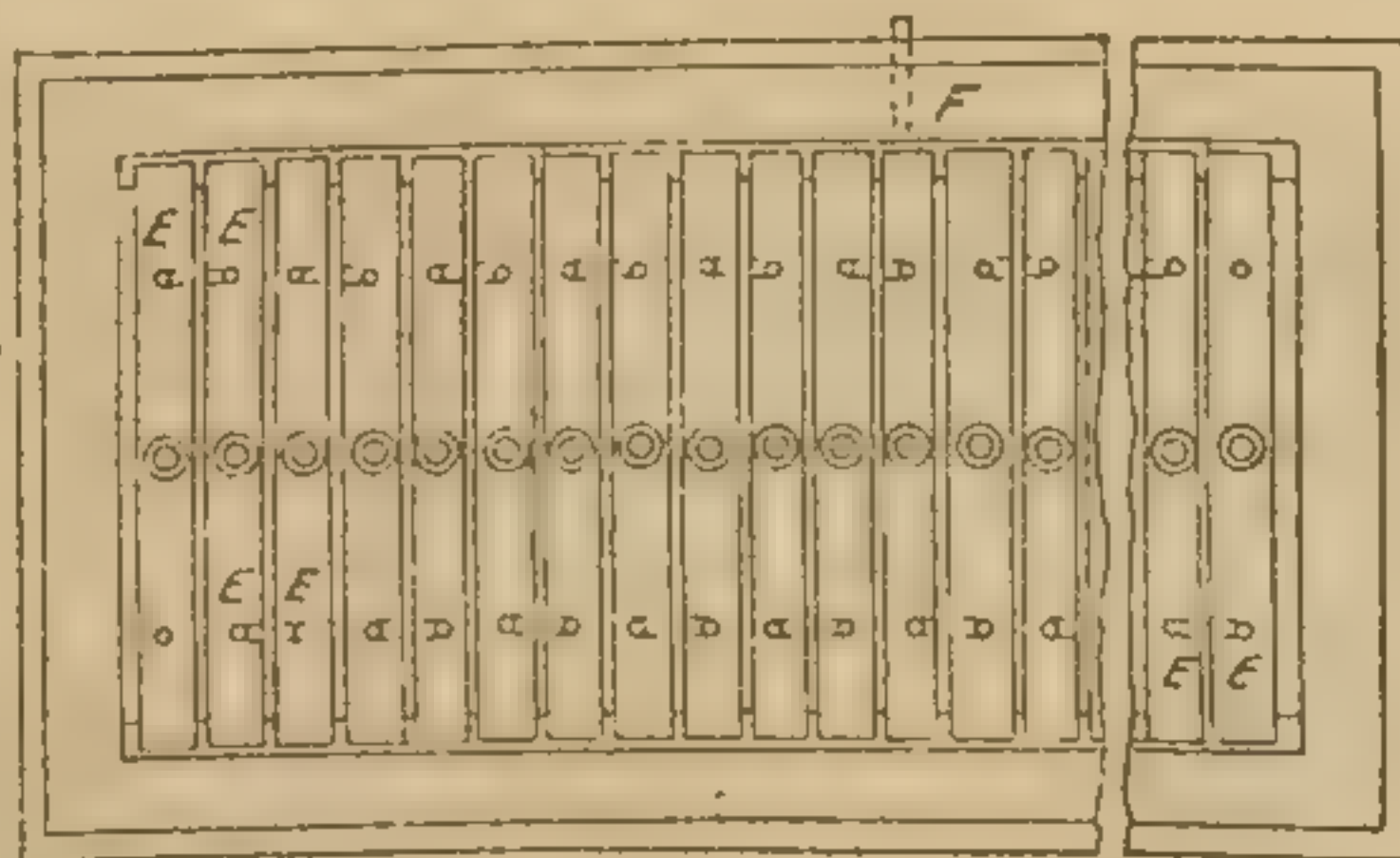


Рис. 42. Вид ауссигской установки сверху.



Целый ряд устроенных таким образом колоколов (22—25 штук) располагается в одной ванне так, чтоб длинные стороны их находились друг возле друга.

На рис. 42 показан вид таких ванн сверху.

Внешние стенки ванны делаются из цемента; в одной из стенок располагается труба для спуска щелочи  $F$ , в то время как приток электролита происходит, как это уже упоминалось, отдельно в каждом колоколе и регулируется автоматически.

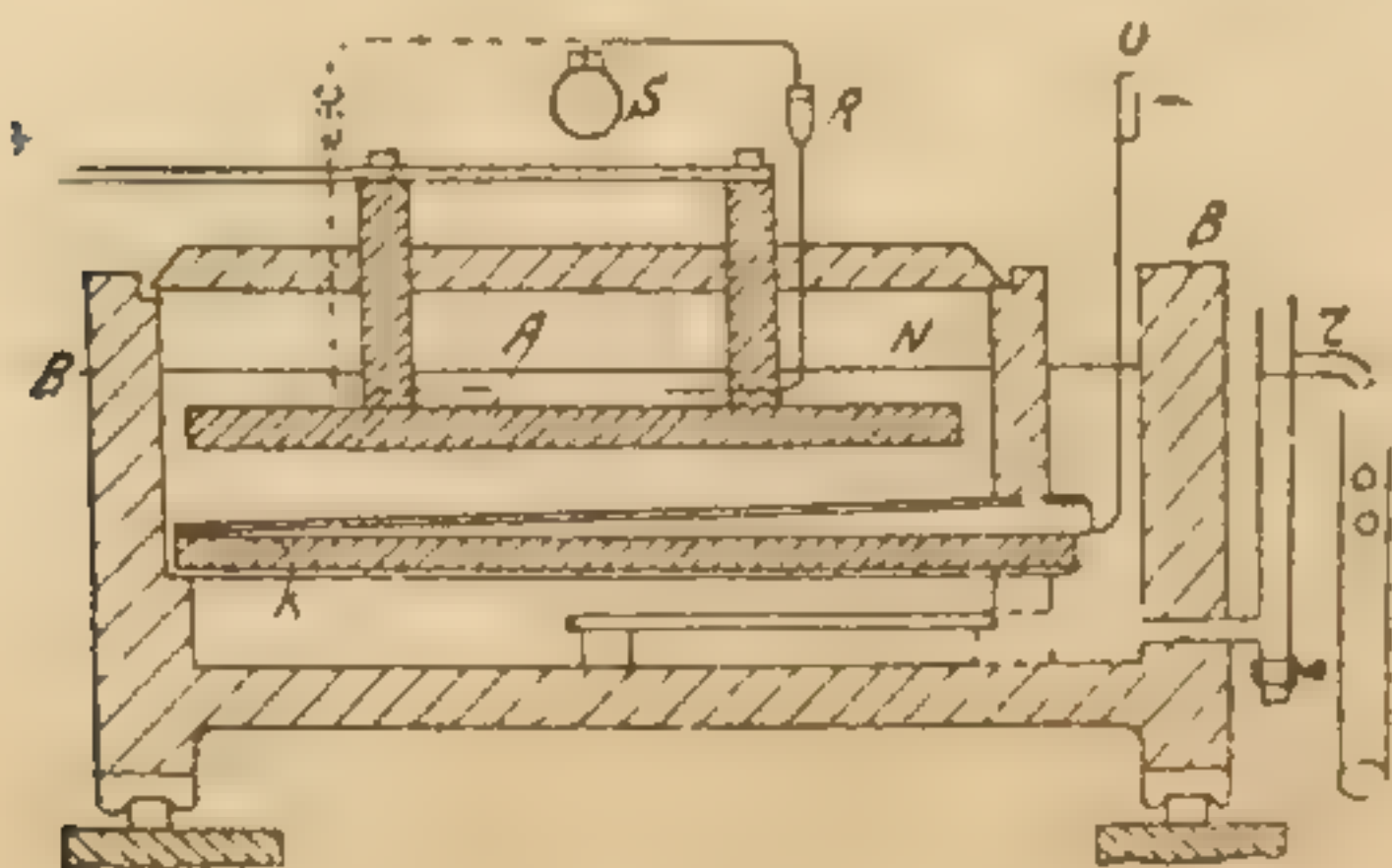


Рис. 43. Схематический разрез ванны Биллитер-Лейкам.

Промышленная ценность этой установки невелика.

Небольшие размеры колоколов делают необходимым применение значительного количества их для установок с более или менее значительной производительностью. Для примера можно указать, что установка в 1000 НР включает в себе 7-8 тысяч колоколов с нагрузкой всего в 20 ампер на колокол. Такое громадное количество

единиц делает обслуживание установки весьма сложным.

Установка Биллитер-Лейкам (106). Расположение катодов на внешней стороне колокола, как это мы видели в предыдущей установке, отнюдь не является необходимым. Ванна может быть устроена так, чтобы катоды были расположены под анодами. Это и имеет место в рассматриваемой установке. Она исправляет недостаток Ауссигской конструкции в том отношении, что сближает между собой анод и катод, а это ведет к повышению процента утилизации тока.

Схематичный разрез через ванну по длинной оси дан на рис. 43.

$A$ —аноды,  $B$ —бетонная ванна,  $K$ —катод,  $N$ —уровень электролита,  $S$  и  $R$ —питание электролитом,  $U$ —подводка тока к катоду,  $Z$ —отвод щелочи.

Оригинальным является устройство катода. Он состоит из ряда железных стержней т-образного сечения, расположенных друг возле друга на подобие колосников.

Рис. 44а изображает такой стержень сбоку, а рис. 44в — такой же стержень в поперечном сечении в увеличенном масштабе.

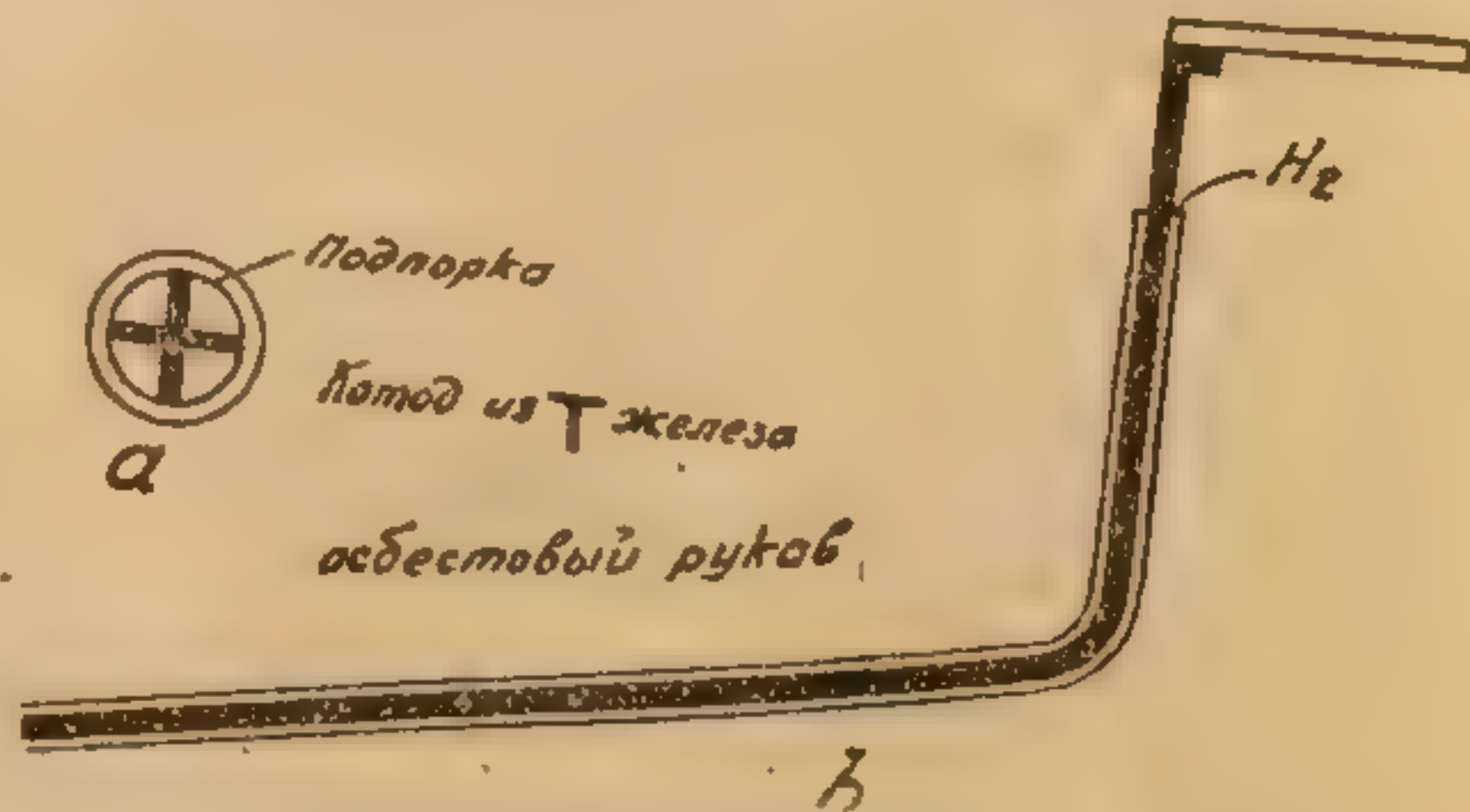


Рис. 44. Деталь ванны Биллитер-Лейкам.

Нижняя часть стержня слабо наклонена и на нее надет закрытый на конце и легко проницаемый для жидкости асбестовый рукав. Чтобы последний не прилегал к катоду, а сохранял бы круглое поперечное сечение, что необходимо для отведения выделяющегося водорода, между верхней стороной катода и стенкой рукава вставлена подпорка, сделанная из асбеста и цемента.

Асбестовые оболочки отнюдь не предназначены для того, чтобы подобно диафрагмам задерживать образующуюся у катода щелочь. Наоборот — благодаря своей легкой проницаемости — они позволяют ей выйти быстро в окружающий электролит. Рукав служит только для выделения водорода, который из верхней вертикальной части его может быть прямо отведен в собирательную камеру.

Недостатком установки — ненадежность окружающих катоды асбестовых рукавов. К этому типу установок относятся распространенные в Италии ванны Песталоцца.

### 3. Ртутный метод.

Принцип ртутного метода, как уже упоминалось, заключается в применении в качестве катода ртути, при чем в этом случае на аноде попрежнему разряжается хлор, а на катоде — натрий, образующий со ртутью амальгаму.



Амальгама затем поступает в клетку для разложения, где химически или электрохимически разлагается водой; в результате разложения образуется, на ряду с водородом, чистый, лишенный поваренной соли раствор щелочи.

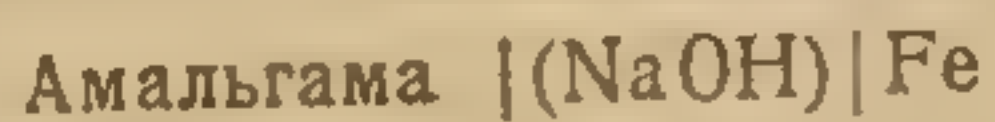
Существенным моментом этого метода является достаточно быстрое удаление образовавшейся амальгамы из электролизера в разлагатель и быстрая обратная подача освобожденной ртути в разлагатель.

Если этот момент не соблюден, то в электролизере накапливается большое количество амальгамы и недостает ртути. Вследствие этого амальгама, под влиянием рассола, разлагается уже в электролизере с образованием водорода, как известно, дающего с хлором взрывчатую смесь. Одновременно образуется и кислород благодаря разложению образовавшихся хлорноватистых ионов.

Аналогичное явление может произойти и при достаточном количестве свободной ртути в электролизере, если почему-либо температура в нем поднялась слишком высоко (выше  $70^{\circ}\text{C}$ ), или в случае попадания в него кусочков угля, осыпающихся с анода.

Для быстрой подачи освобожденной ртути обратно в электролизер необходимо достаточно быстрое разложение ее.

Так как амальгама получается весьма бедная натрием, то разложение ее может замедлиться. Для ускорения этого разложения применяется погружение в разлагатель железа, в виде железных прутьев, которые в данном случае часто называют „катализаторами“, но роль которых заключается в образовании при погружении железа локального тока в короткозамкнутом элементе:



Железо действует быстрее, когда оно содержит вольфрам, ванадий или тантал.

Хотя многие из вышеприведенных конструкций, работающих по другим методам, по своей экономичности не оставляют желать ничего лучшего, так как дают утилизацию тока, приближающуюся к теоретической, тем не менее в некоторых случаях бывает выгодно пользоваться ртутным методом.

Его существенное преимущество перед вышеописанными заключается в том, что он дает возможность сразу получить совершенно чистую концентрированную щелочь и, таким образом, отпадает операция концентрирования щелочи и отделения ее от соли, что требует большой затраты топлива.

Однако необходимость работать при этом методе с током более высокого напряжения (5 вольт и выше), стоимость оборудования, удорожание производства, вследствие неизбежных потерь ртути, значительно суживают область применения этого метода, делая его выгодным лишь там, где дорог черный уголь и дешев белый, или там, где должна быть получена совершенно чистая едкая щелочь (например, при получении металлического натрия).

По своей конструкции ванны, работающие по ртутному методу, можно разделить на два типа:

1) электролиз и разложение амальгамы происходят в двух разных аппаратах (из них мы рассмотрим установку Сольвэ);

2) эти операции происходят в одном аппарате (из них мы рассмотрим установку Вильдермана).

Установка Сольвэ (107). Из многочисленных вариантов, имеющих для установки Сольвэ и обычно различающихся не в очень существенных деталях, мы остановимся на одной из новейших установок, поставленной на заводе в Ауссиге и носящей название установки Сольвэ-Кельнера.



Ванна разделена продольной перегородкой на две части (I и II) — электролизер (I) „целлюля“ и разлагатель амальгамы (II) — „пиль“.

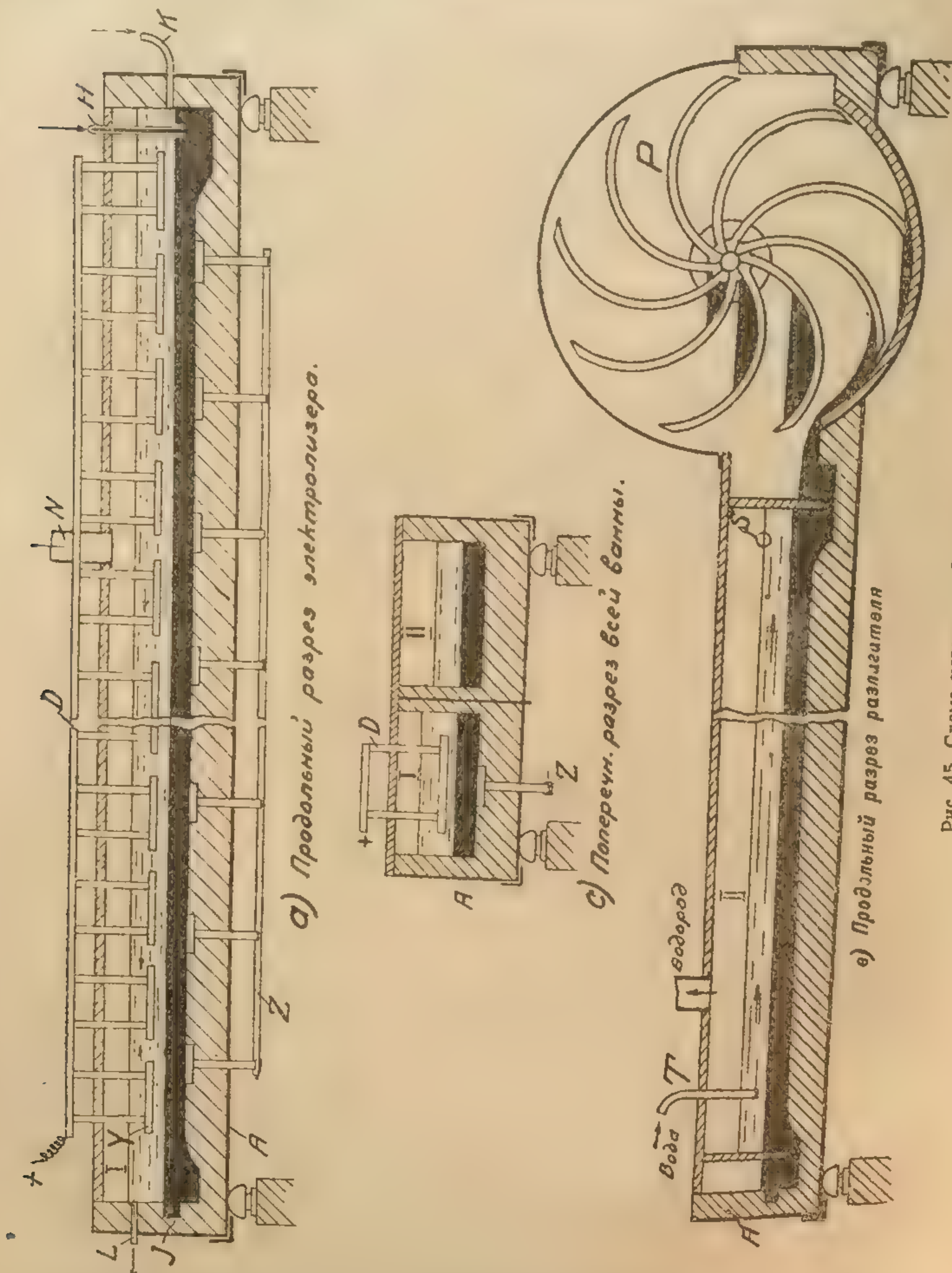


Рис. 45. Схема установки Сольве.

На рис. 45а дан продольный разрез электролизера, на рис. 45б — продольный разрез разлагателя, а на рис. 45в — поперечный разрез всей ванны.

Ванна имеет керамическую крышку, составленную из 13 отдельных частей.



Ванна разделена продольной перегородкой на две части (I и II) — электролизер (I) „целлюла“ и разлагатель амальгамы (II) — „пиль“.

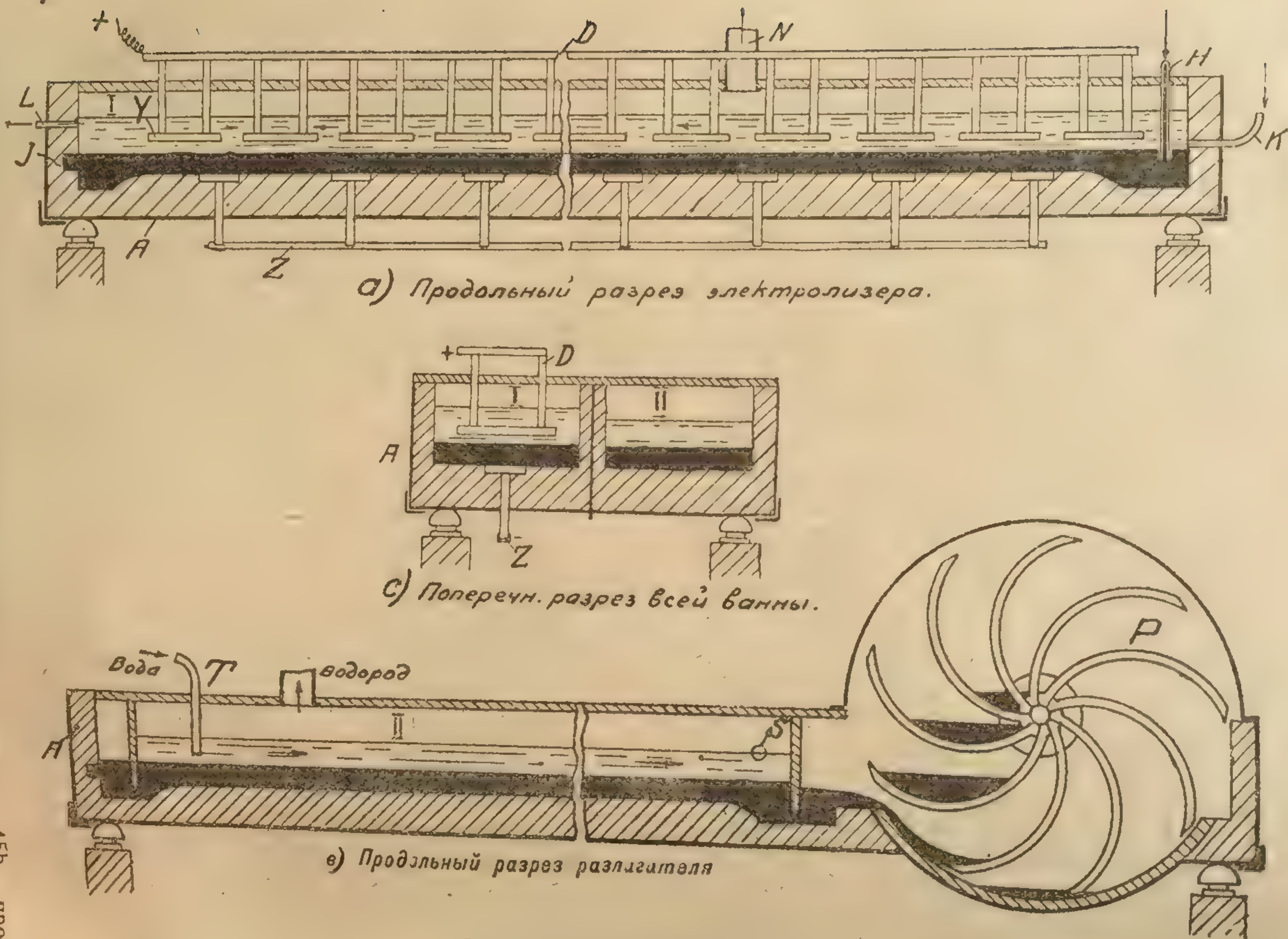


Рис. 45. Схема установки Сольвэ.

На рис. 45а дан продольный разрез электролизера, на рис. 45б — продольный разрез разлагателя, а на рис. 45в — поперечный разрез всей ванны. Ванна имеет керамиковую крышку, составленную из 13 отдельных частей.



В каждую крышку вставлено по 4 стержня *D* в два ряда. Эти электроды заканчиваются горизонтальной пластиной *Y*. Ртуть поступает в трубу *H* и течет справа налево, вытекая через особое окно во вторую половину *II*. Хлор через трубу *N* выводится из анодного пространства в сборную трубу. Рассол подается через трубу *K*, а отработанный раствор вытекает из электролизера через трубу *L*. Катодом служит циркулирующая, как указано, ртуть. Под ее поверхностью находятся медные диски, вделанные в дно электролизера и соединенные через шину *Z* с отрицательным полюсом тока.

Выделившийся в процессе электролиза на ртутном катоде натрий соединяется с ртутью и образует амальгаму, которая через окно *J* переходит в соседнее отделение *II*. Там амальгама течет слева направо.

Поступающая в отделение *II* по трубе *T* вода разлагает амальгаму с образованием едкого натра и ртути. Щелок едкого натра крепостью



Рис. 46. Общий вид электролизного зала с установкой Сольвэ.

в  $33-44^{\circ}$  В вытекает из разлагателя через трубу *S*, а ртуть насосом *P* снова подается в электролизер. В процессе электролиза температура в ванне доходит до  $50^{\circ}$ .

В описываемом способе ртуть применяется в смеси с катализатором, присутствие которого ускоряет разложение амальгамы в 6 раз.

В обычных же установках на дне разлагателя находятся железные решетки, играющие указанную выше роль. Решетки эту спустя некоторое время покрываются слоем ртути и перестают оказывать свое действие. Они регенерируются путем прокаливании.

Недостатками установки являются: необходимость работать при более высоких напряжениях, большая потребность в ртути (на 1000 ампер — 140—200 кг) и большие потери ее, теоретически не превышающие 1—1,5%, но практически достигающие до 10%, засорение поверхности ртути, вследствие осыпания угольных анодов. Это обстоятельство имеет большое значение, так как способствует прежде-



временному разложению амальгамы еще в электролизере. Общий вид электролизного зала с установками Сольве дан на рис. 46.

К этому же типу установок относится установка Кастнера (108) и Келльнера (109).

Установка Вильдермана (110). Эта установка исправляет указанные выше недостатки предыдущей установки.

Установка изображена на рис. 47.

Цилиндрический электролизер сделан из железа и выложен изнутри стойким эбонитом. Электролизер закрывается крышкой *D*. Ртуть находится в двух вертикальных рамах *P*<sub>1</sub> и *P*<sub>2</sub>, из коих каждая снабжена рядом горизонтальных, параллельных друг другу желобов *R* из непроводящего материала. На нижней стороне каждый желоб обладает килем, погруженным в ртуть следующего желоба. Вся рама, таким образом, образует как бы сплошную стену, отделяющую пространство *E* и *W* по обе стороны от нее. Про-

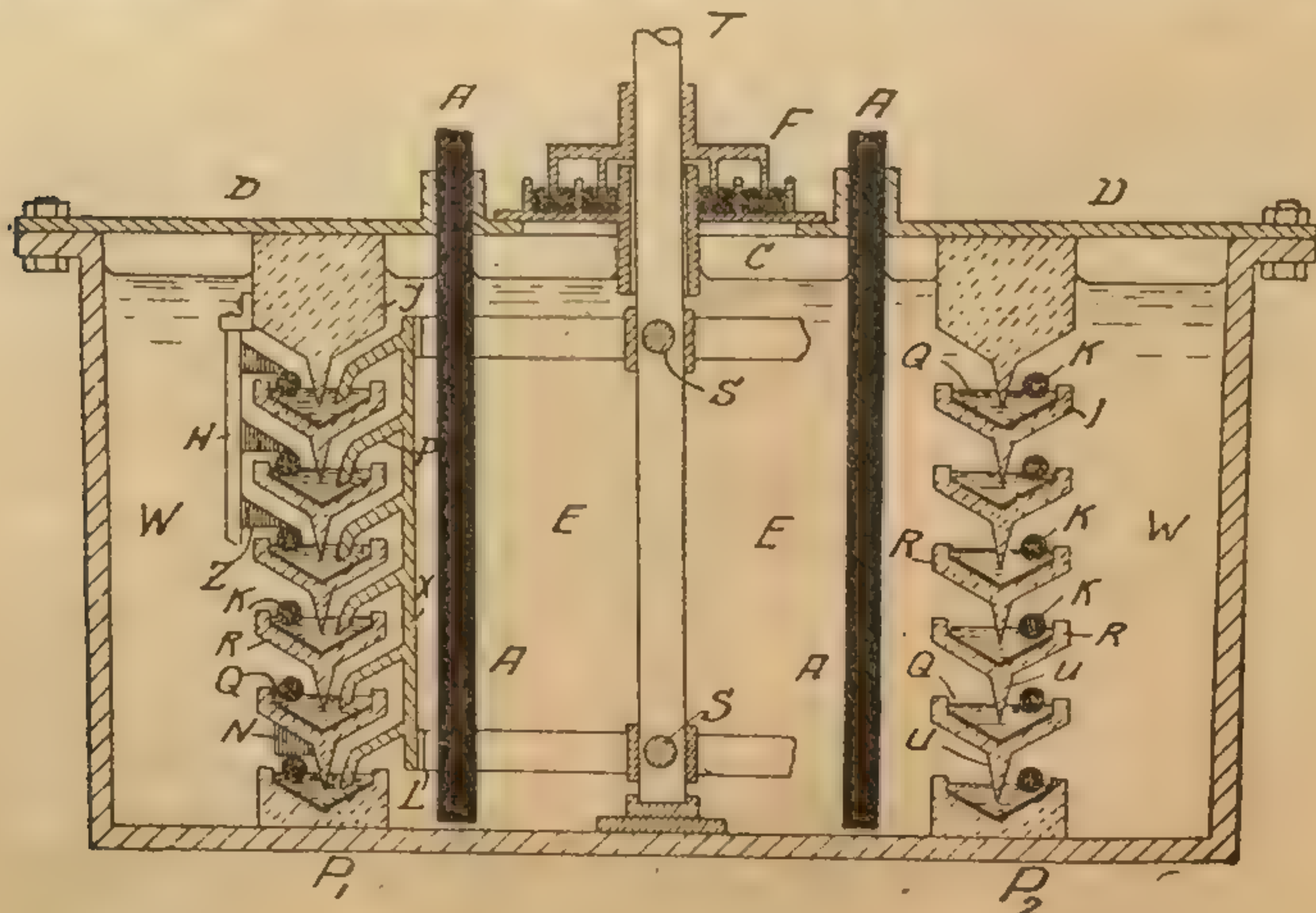


Рис. 47. Схема установки Вильдермана.

странство *E* предназначено для электролиза. Так как ртуть представляет в этом случае как бы вертикальную стенку, то употребление угольных анодов не сопряжено с какими-либо неприятностями. Внешние отделения *W* служат для разложения амальгамы. Ртуть во внутренних частях желоба является катодом. Чтобы образовавшаяся амальгама могла разложиться, она должна быть перемещена во внешнюю часть желоба. Для этой цели, с той стороны желоба, с которой ртуть насыщается амальгамой, в нее погружены лопасти *P* мешалки *JX*, насаженной на вал *T*. С помощью мешалок образовавшаяся амальгама основательно перемешивается со всей массой ртути. Таким образом ртуть оказывается гораздо более насыщенной натрием, чем в аппаратах другого рода.

Когда амальгама, при перемешивании, попадает под киль верхнего желоба, то она, благодаря своей легкости, подымается вверх в чистой ртути, расположенной по другую сторону кия, и приходит таким образом в соприкосновение с водой, находящейся в пространстве *W*.

Для ускорения разложения применяется в этом случае не железо, а кусочки угля *K*, образующие с амальгамой также коротко замкнутый гальванический элемент.

Освобожденная от натрия ртуть снова опускается на дно желоба, попадает в зону влияния мешалки и вновь обогащается амальгамой.

Потребление ртути в аппарате Вильдермана уменьшается до 80 кг на 1000 ампер.

Электролиз расплавленного хлористого натрия (111—112).

Получение хлора электролизом расплавленного хлористого натрия принципиально сходно с ртутным методом и заключается в электролизе хлористого натрия между катодом



дом из расплавленного свинца и угольным анодом. Катод превращается при этом в сплав свинца с 4% натрия. Действуя водяным паром на сплав, можно получить сразу расплавленный едкий натр.

Работа производится при 850° и плотностях тока в 20 000 — 30 000 амп. при напряжении в 7 вольт.

### Сравнительная экономическая оценка различных систем для электролиза поваренной соли и их распространение.

Технические показатели работы ванн различных систем приведены в таблице 22. Выше давалась также оценка их технических достоинств и недостатков.

Касаясь вопроса о капитальных затратах, необходимых при установке ванн различных систем, приведем сравнительные данные о размерах площадей здания (включая сюда проходы между ваннами), расходуемых в различных способах электролиза, отнесенные условно на одну ванну в 1 000 ампер нагрузки (113).

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Грисгейм-Электрон . . . . . | 10,35 кв. м |
| Сименс-Биллитер . . . . .   | 8,86 » »    |
| Сольвэ-Кастнер . . . . .    | 7,30 » »    |
| Аллен-Мур . . . . .         | 5,50 » »    |
| Нельсон . . . . .           | 2,33 » »    |
| Ворс (Гиббс) . . . . .      | 1,37 » »    |

Стоимость оборудования в рублях на установочную тонну в год, выражается для наших условий в следующих цифрах (113):

ТАБЛИЦА 23.

Стоимость оборудования различных систем электролиза.

| О б о р у д о в а н и е                 | Грисгейм-Электрон | Сименс-Биллитер | С л ь в э - Кастнер |
|---|-------------------|-----------------|---------------------|
| Постройки . . . . .                     | 286               | 215             | 257                 |
| Ванны . . . . .                         | 205               | 63              | 174                 |
| Ртуть . . . . .                         | 0                 | 0               | 182                 |
| Шины . . . . .                          | 21                | 2,7             | 24,3                |
| Трубопроводы . . . . .                  | 33,3              | 3,13            | 10,7                |
| Рассол (выпарка, очистка) . . . . .     | 30,0              | 14,8            | 10,6                |
| Плавление . . . . .                     | 30,0              | 25,2            | 27,2                |
| Электрическая и паровая части . . . . . | 267,0             | 0               | 0                   |
| Умформерная подстанция . . . . .        | 0                 | 20,0            | 35,5                |
| Итого руб. . . . .                      | 1 039,3           | 358,53          | 736,3               |

Касаясь вопросов себестоимости хлора при полировании установками различных систем следует заметить, что главной статьёй расхода является расход на электроэнергию и, таким образом, выход по току является определяющим при оценке себестоимости хлора, получаемого в ваннах различных систем. Для ртутных способов следует отметить также повышенный вольтаж и повышенную амортизацию, связанную с потерями ртути.

Стоимость сырья для производства невелика — одна тонна каменной соли стоит на наших заводах 8 — 10 руб., а 1 куб. м сырого рассола из буровых скважин 20 — 30 коп.

Очистка же рассола представляет дорогую операцию и обходится у нас обычно 6 руб. за 1 куб. м.

Ниже мы приводим данные, характеризующие распространённость различных систем в НР (114).

Распределение этих систем по различным странам дано, по неполным литературным данным, (115) в таблице 25.

Мировая производительность по жидкому хлору оценивалась в 1927 г. в 370 000 тонн.

Производительность Польши по жидкому хлору оценивается в 20 000 тонн



ТАБЛИЦА 24.

Распространенность различных систем электролиза в НР.

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Сиенс-Биллитер . . . . .          | 50 000 |
| Грисгейм-Электрон . . . . .       | 12 000 |
| Нельсон . . . . .                 | 20 000 |
| Таунсенд . . . . .                | 10 000 |
| Аллен-Мур . . . . .               | 15 000 |
| Кробс . . . . .                   | 9 000  |
| Гиббс (Ворс) . . . . .            | 25 000 |
| Остальные диафрагменные . . . . . | 26 000 |
| Сольвэ . . . . .                  | 16 000 |
| Остальные ртутные . . . . .       | 10 000 |
| Колокольные . . . . .             | 4 000  |

### Контроль производства электролитического хлора (116).

Контроль производства заключается:

- в исследовании рассола до и после очистки,
- в исследовании катодной щелочи,
- в исследовании выделяющегося газа.

При ртутном методе также:

- в определении концентрации амальгамы.

Рассол анализируется на содержание хлористых солей титрованием азотнокислым серебром (в качестве индикатора — хромат). Сульфат определяется с помощью хлористого бария.

В катодной щелочи гипохлорит определяется по методу Пенот (116) или лучше — по Форстеру и Йорре (117).

Щелочь определяется, после разрушения гипохлорита, перекисью водорода, путем титрования.

Исследование анодного газа производится путем поглощения едким калием. Непоглобившийся остаток содержит кислород, а иногда и водород. Первый определяется поглощением раствором пирогаллола, а второй — сжиганием переводится в воду.

Для определения углекислоты лучше всего пользоваться поглощением хлора ртутью.

Существует еще ряд других методов (118 — 122).

### СЖИЖЕНИЕ ХЛОРА.

Полученный по тому или иному методу концентрированный хлор может быть подвергнут сжижению, так как в таком виде, будучи помещен в стальные балоны или цистерны, он может удобно транспортироваться и применяться как для мирных, так и для военных надобностей.

Возможность помещения жидкого хлора в стальную оболочку открылась лишь тогда, когда было установлено, что совершенно сухой хлор не разъедает металла.

Отсюда вытекает необходимость тщательной осушки хлора перед его сжижением.

Схема установки для сжижения хлора дана на рис. 48.

Хлор-газ, поступающий в отделение для сжижения, высушивается в железной или лучше керамиковой башне *A*, в которой циркулирует через *B* и *C* крепкая серная кислота. Сухой газ проходит через брызгоуловитель *D*, наполненный железными стружками для удержания могущих попасть брызг серной кислоты. Затем, хлор-газ поступает в компрессор *E* особого устройства (см. ниже), где он сжимается до давления в 2,5—3 атм. Сжатый газ попадает затем в отстойник *F* для удержания могущих попасть из компрессора брызг



ТАБЛИЦА 25.

Распределение электролитических систем по различным странам.

| Названия стран | Системы ванн | Сименс-Биллитер | Нельсон | Аллен-Мур | Грисгейм-Электрон | Таунсенд | Колокальные | Круглые | Кребс | Ртутные | Разные | Всего |
|----------------|--------------|-----------------|---------|-----------|-------------------|----------|-------------|---------|-------|---------|--------|-------|
| С.-А.С.Ш.      |              | 1               | 18      | 11        | —                 | —        | —           | 8       | —     | 1       | 3      | 42    |
| Канада         |              | —               | 3       | 2         | —                 | 1        | —           | —       | —     | 1       | 1      | 8     |
| Мексика        |              | 1               | 1       | —         | —                 | —        | 2           | —       | —     | —       | —      | 2     |
| Аргентина      |              | —               | —       | —         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 2     |
| Англия         |              | 1               | —       | —         | —                 | —        | 2           | 1       | —     | 1       | 1      | 4     |
| Франция        |              | —               | 2       | 6         | 1                 | 1        | 1           | —       | 3     | 1       | 1      | 17    |
| Бельгия        |              | —               | —       | 1         | —                 | —        | 1           | —       | —     | 1       | —      | 3     |
| Германия       |              | 24              | 1       | —         | 3                 | 1        | 2           | —       | 2     | —       | 1      | 33    |
| Австрия        |              | 5               | —       | —         | —                 | —        | 21          | —       | —     | 1       | —      | 8     |
| Италия         |              | —               | —       | —         | —                 | —        | —           | —       | —     | 1       | 1      | 23    |
| Испания        |              | 1               | —       | 2         | 1                 | —        | —           | —       | —     | —       | 1      | 5     |
| Голландия      |              | 2               | —       | —         | —                 | —        | —           | —       | 1     | —       | —      | 3     |
| Швеция         |              | 3               | 1       | —         | —                 | —        | —           | —       | 2     | 1       | —      | 7     |
| Норвегия       |              | —               | 2       | —         | —                 | —        | —           | —       | 2     | —       | —      | 4     |
| Финляндия      |              | —               | 1       | —         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 1     |
| Польша         |              | 2               | —       | —         | 1                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 3     |
| Китай          |              | 1               | 1       | 1         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 3     |
| Маньчжурия     |              | 1               | —       | —         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 1     |
| Япония         |              | 4               | 2       | 3         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | 2      | 13    |
| Индия          |              | —               | 1       | 1         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 2     |
| Австралия      |              | —               | 1       | 1         | —                 | —        | —           | —       | —     | —       | —      | 2     |
| Итого          |              | 46              | 34      | 28        | 6                 | 4        | 30          | 9       | 10    | 8       | 11     | 186   |

серной кислоты и отсюда направляется в рефрижератор *K*, охлаждаемый холодильной машиной *L* углекислотного или аммиачного типа. *M* — конденсатор при холодильной машине; по трубам *a* и *b* непрерывно циркулирует углекислота.

Сжиженный в рефрижераторе хлор поступает в сборный вертикальный цилиндр *N*. В этом цилиндре несгустившаяся часть газа собирается сверху и отводится наружу через трубу *c*. Жидкий хлор поступает из нижней части сборника в балоны *O*.

В этом процессе следует отметить, что хлор охлаждается в рефрижераторе до температуры, лежащей значительно ниже температуры его кипения при рассматриваемых условиях. Это производится потому, что сгущению подвергается не вполне чистый хлор, а разбавленный, хотя бы и в небольшой степени. Чем больше это разбавление, тем соответственно ниже должна быть температура, при которой производится сжижение.

Хотя сжатие в процессе сжижения подвергается совершенно сухой хлор, не действующий на железо, тем не менее для сжатия хлора нельзя употреблять компрессоров обычного типа. Причина этого заключается в том, что обычные компрессора имеют трущиеся части, требующие смазки. Реакция же хлорирования, которой подвергаются смазочные масла, ведет к образованию соляной кислоты, разъедающей металлы.

В хлоркомпрессорах не должно быть трущихся металлических частей, приходящих в соприкосновение с хлором.

Наиболее употребительными являются следующие типы хлоркомпрессоров.



1. Компрессор Баденской содово-анилиновой фабрики (123). Схема компрессора изображена на рис. 49. Компрессор имеет вид U-образного сосуда. В левой части этого сосуда имеется клапанная коробка  $K$ , а в правой — цилиндр  $C$  с поршнем  $P$ , приводимым в движение от мотора. Поршень работает в керосине, наполняющем небольшую часть правого колена сосуда до уровня  $d—e$ . Остальная часть сосуда и часть клапанной коробки  $\psi$  наполнены серной кислотой.

Применение керосина в качестве жидкости, непосредственно прилегающей к поршню, вызвано тем, что серная кислота могла бы разрушительно действовать на поршень. Выбор же серной кислоты в качестве жидкого поршня объясняется тем, что хлор весьма мало растворим в теплой серной кислоте.

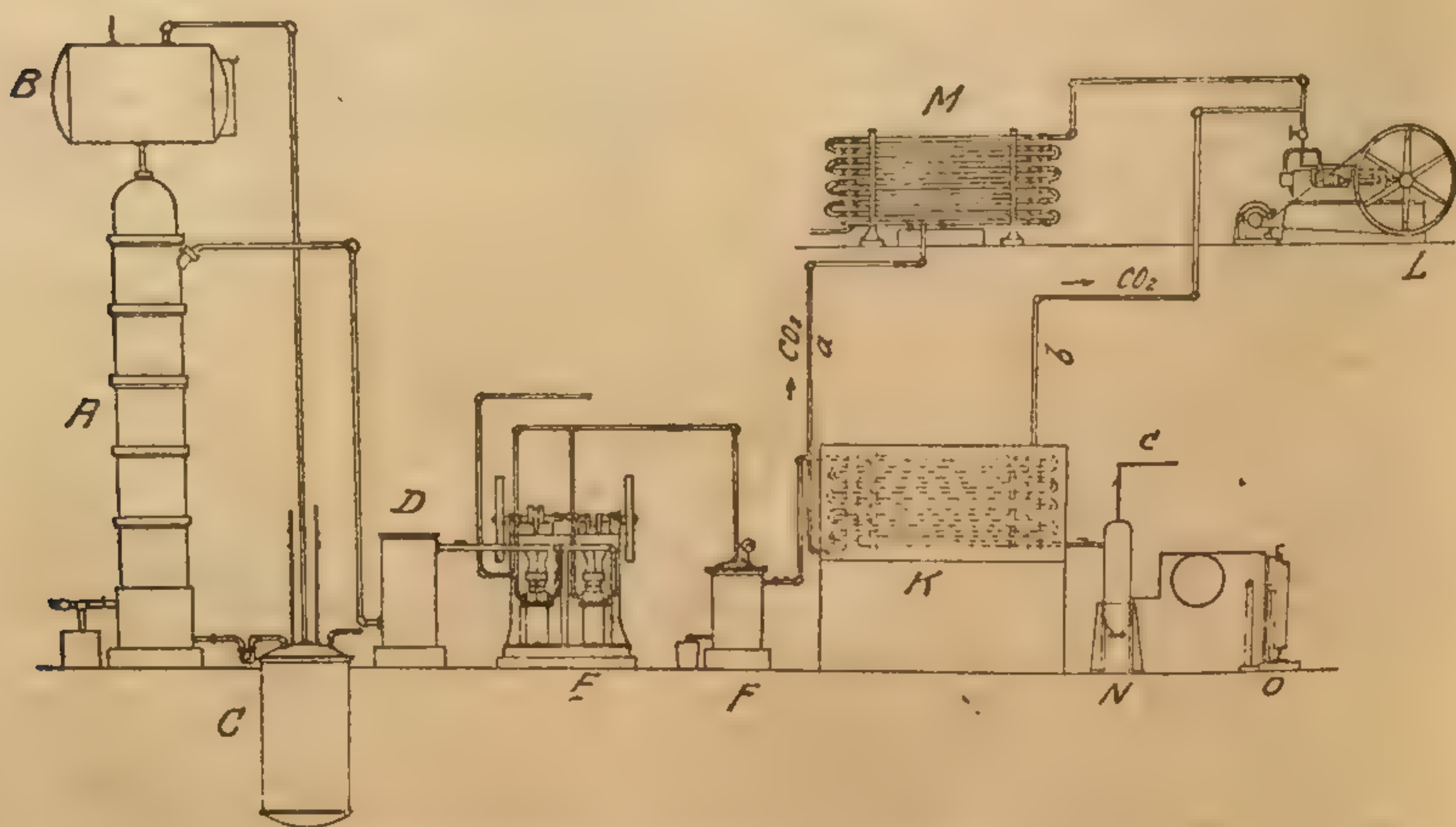


Рис. 48. Схема установки для сжижения хлора.

Процесс сжатия хлора компрессором заключается в следующем.

Допустим, поршень  $P$  подымается в верхнее положение. Он увлекает за собой слой жидкости из керосина и серной кислоты. Серная кислота спускается в отделение  $d$  клапанной коробки; следовательно, в отделении  $\psi$  образуется разрежение. Вследствие этого нижний шар  $O$ , сидящий в гнезде и плотно закрывающий трубу  $S$ , подымается (на 10—12 мм до упора в ударник); по трубе  $S$  засасывается порция хлор-газа.

Как только поршень доходит до верхней мертвой точки, шар  $O$  падает в свое гнездо и прикрывает трубу  $S$ , закрывая доступ хлору.

При опускании поршня серная кислота подымается в  $d$  и  $\psi$ , плотнее прижимает шар  $O$  к своему гнезду, и хлор, подняв шар  $O_1$ , выдавливается в  $t$ , попадая далее в рефрижератор.

Вентиль  $r$  служит для соединения отделения  $t$  клапанной коробки с отделением  $\psi$  и употребляется в случае необходимости для перепуска серной кислоты из отделения  $t$  в отделение  $\psi$  (напр. для уменьшения образовавшегося в  $\psi$  вредного пространства).

Водяная рубашка  $B$  служит для обогрева нижней части клапанной коробки, чтобы таким образом уменьшить растворимость хлора в серной кислоте.



2. Компрессор Шютца (124). Схема компрессора изображена на рис. 50. Он состоит в главнейшем из сосуда давления *C* цилиндрической формы и сосуда *E* такой же формы — собственно компрессора, связанного с *C* при помощи трубы *D*.

Жидкость сосуда (крепкая серная кислота — 60° В) попеременно то вливается в сосуд *E*, когда в *C* создается давление, то выходит из него, когда

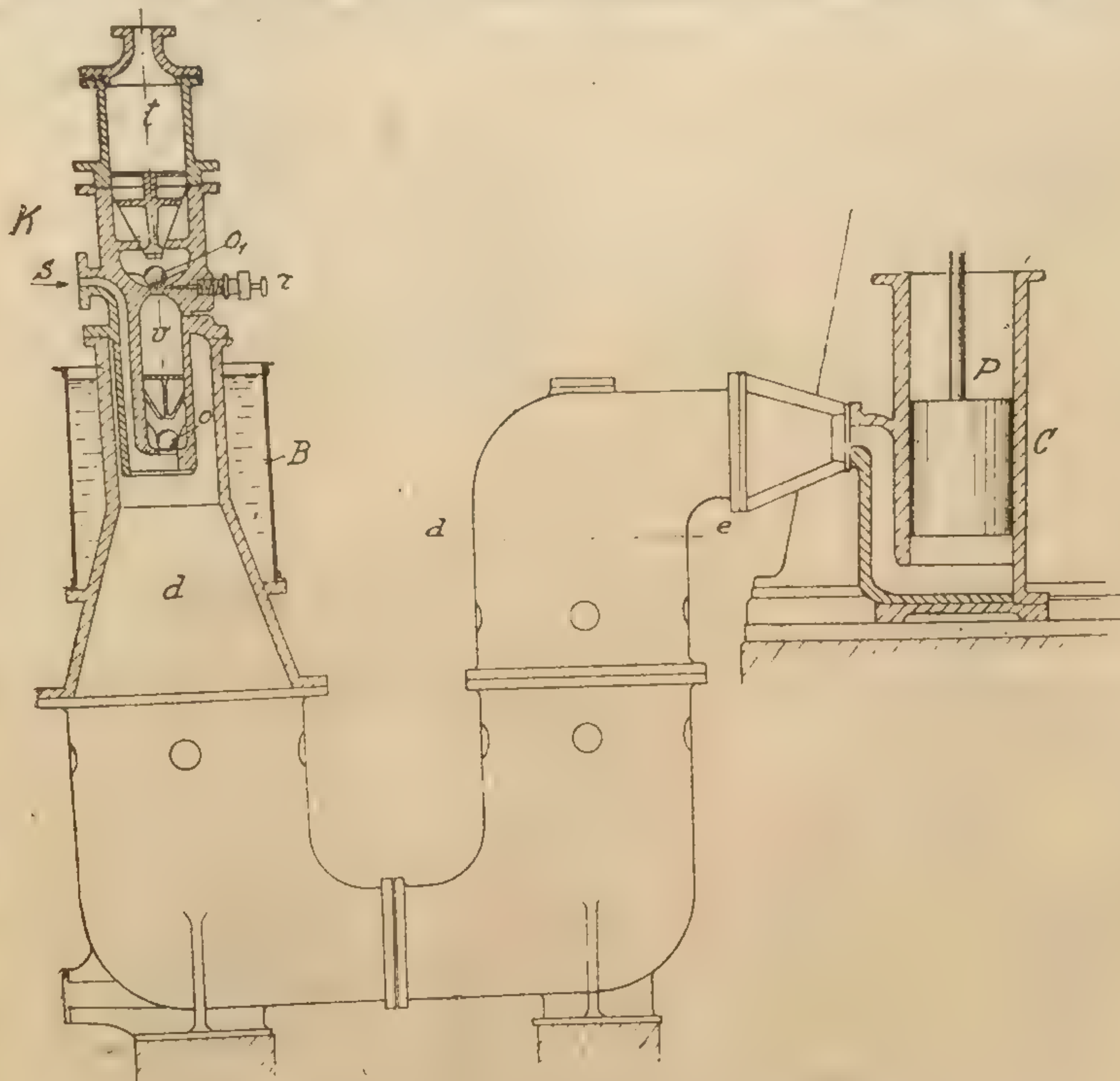


Рис. 49. Схема баденского компрессора для сжижения хлора.

в *C* создается разрежение. Смотровое стекло на цилиндре *E* дает возможность наблюдать это движение жидкости.

Таким образом жидкость в сосуде *E* действует как поршень, засасывая хлор-газ через *H* и выбрасывая его через *F*.

Автоматичность действия компрессора достигается следующим образом.

При помощи вентиля *A* подается в сосуд *C* сжатый воздух. Величина сжатия подаваемого воздуха зависит от желаемой величины сжатия в компрессоре. При помощи вентиля *G* он выпускается. Вентили *A* и *G* управляются находящимся в сосуде двойным поплавком *B* и *B*<sub>1</sub>.

Когда уровень в сосуде *E* совсем понизится, жидкость, подступающая к поплавку *B*<sub>1</sub>, подымает его вверх и, приводя в движение стержень, открывает



вентиль *A*, одновременно закрыв вентиль *G*. Через вентиль *A* устремляется сжатый воздух, вследствие чего жидкость идет из *C* в *E*. Когда сосуд *E* наполнен, т. е. весь хлор-газ вытеснен, жидкость в *C* освобождает поплавок *B*, который делается настолько тяжелым, что, передвигая стержень слегка вниз, открывает вентиль *G*, через который уходит сжатый воздух, и жидкость из *E* снова устремляется в *C*.

Поплавок *B* делается достаточно большим. Этим достигается то, что при открывании поплавком *B* вентиля *A* последний не будет закрываться до тех пор, пока вся жидкость не уйдет из *C* и не освободит поплавок *B*.

Сосуд *C* делается из железа, сосуд *E* — из оцинкованного железа в случае работы при давлениях выше 8 атм. или из керамики при работе с низкими давлениями.

Компрессора Шютца были испытаны в России во время войны и показали себя неудобными в работе.

3. Компрессор Амаг-Хильперта (125).

Внешний вид этого компрессора изображен на рис. 51, а схема действия на рис. 52.

Компрессор имеет три ступени сжатия I, II, III. Все три ступени достигаются в одном обуженном сверху и снизу цилиндре *A*, сделанном из термосилица (кислотоупорный чугун с содержанием 12—18% кремния), в котором помещен главный крестовидный поршень *a*. Поршень этот приводится в движение при помощи двух дополнительных поршней, соединенных с главным поршнем переключиной *C* и приводимых в движение от мотора. Движение это таким образом передается главному поршню. В цилиндре *A* имеется три клапанных коробки *K*<sub>1</sub>, *K*<sub>2</sub> и *K*<sub>3</sub>, каждая из которых снабжена одним всасывающим и одним нагнетательным пружинным клапаном (см. *K*). При движении поршня вниз в ступени I создается разрежение и хлор засасывается из сети в пространство над поршнем. Одновременно из бачка *I* с серной кислотой в эту

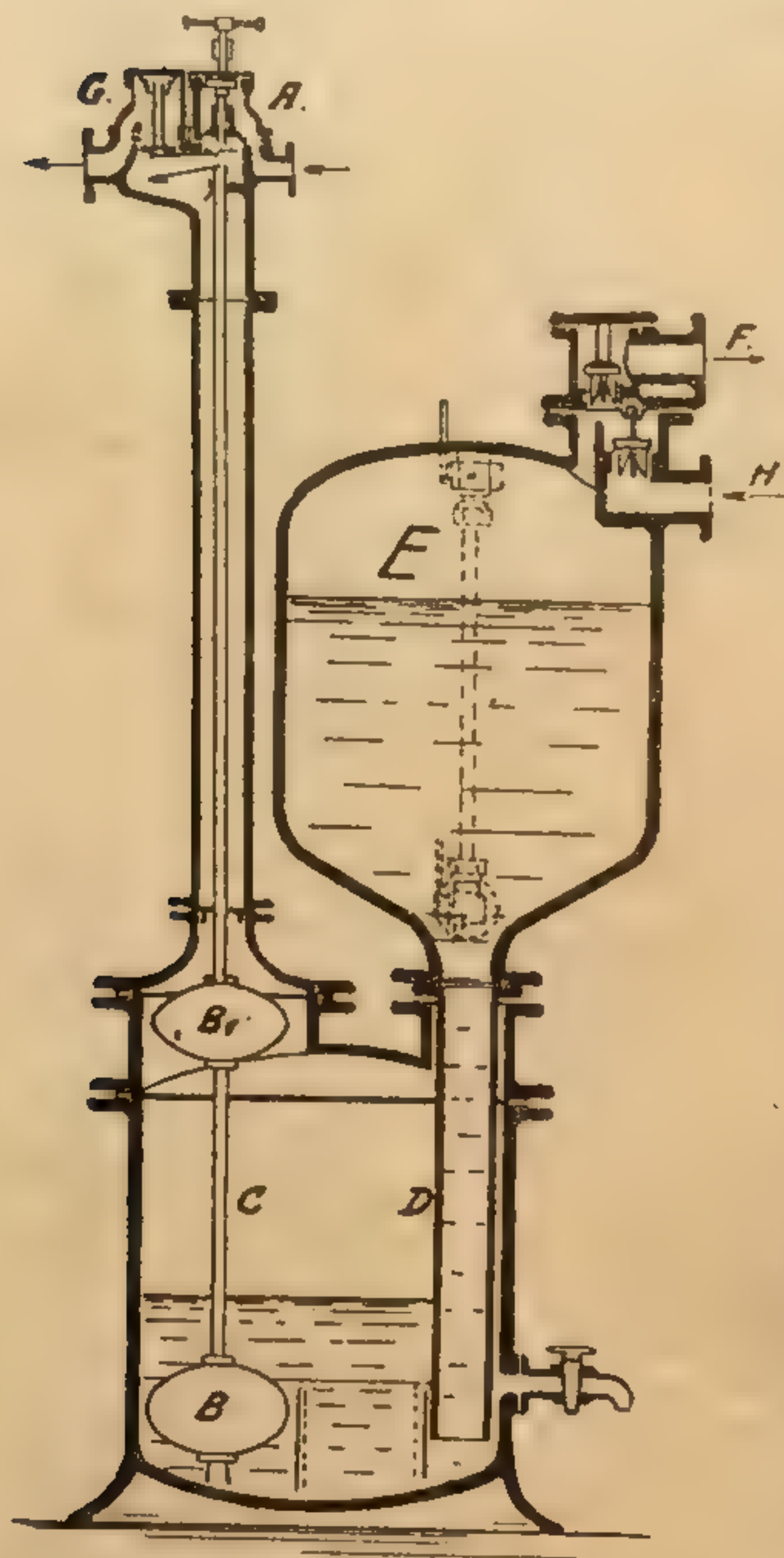


Рис. 50. Схема компрессора Шютца для сжижения хлора.

ступень поступает небольшое количество концентрированной серной кислоты, служащей смазкой. При обратном движении поршня хлор вместе с серной кислотой проходит через водяной холодильник *S* для охлаждения хлора, нагретшегося при сжатии, и поступает в отстойный бачок *Ia*, где хлор отстаивается от серной кислоты. Последняя при помощи крана спускается в сборную трубу, а оттуда идет в сборник. В первой ступени хлор сжимается до  $\frac{1}{2}$  атмосферы. В ступени II при движении поршня вниз создается также разрежение, благодаря чему хлор, сжатый до  $\frac{1}{2}$  атмосферы, из бачка *Ia* поступает в эту ступень одновременно с серной кислотой, подаваемой из бачка 2 и при обратном движении поршня, хлор, сжатый до 3 атмосфер таким же образом



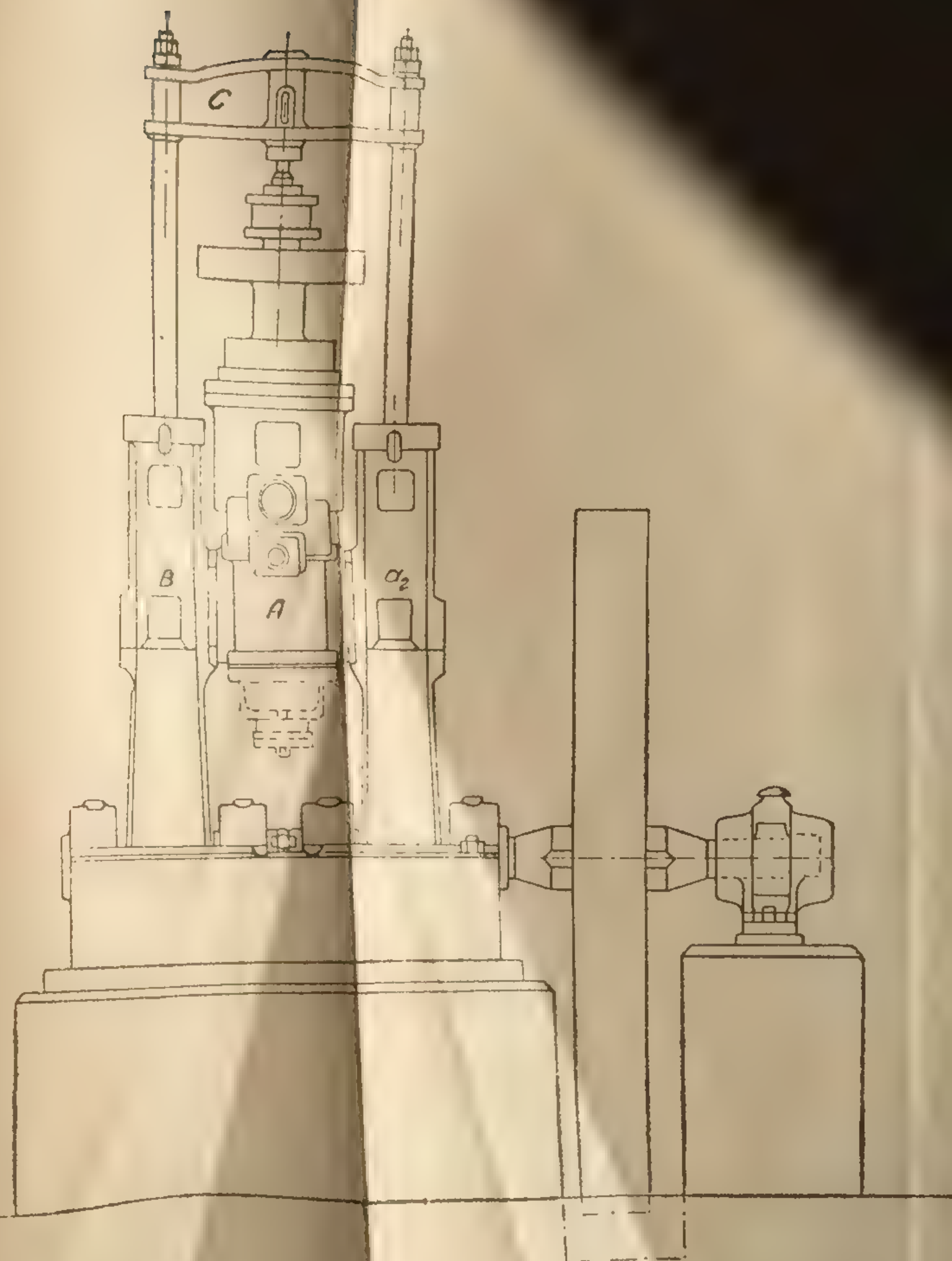
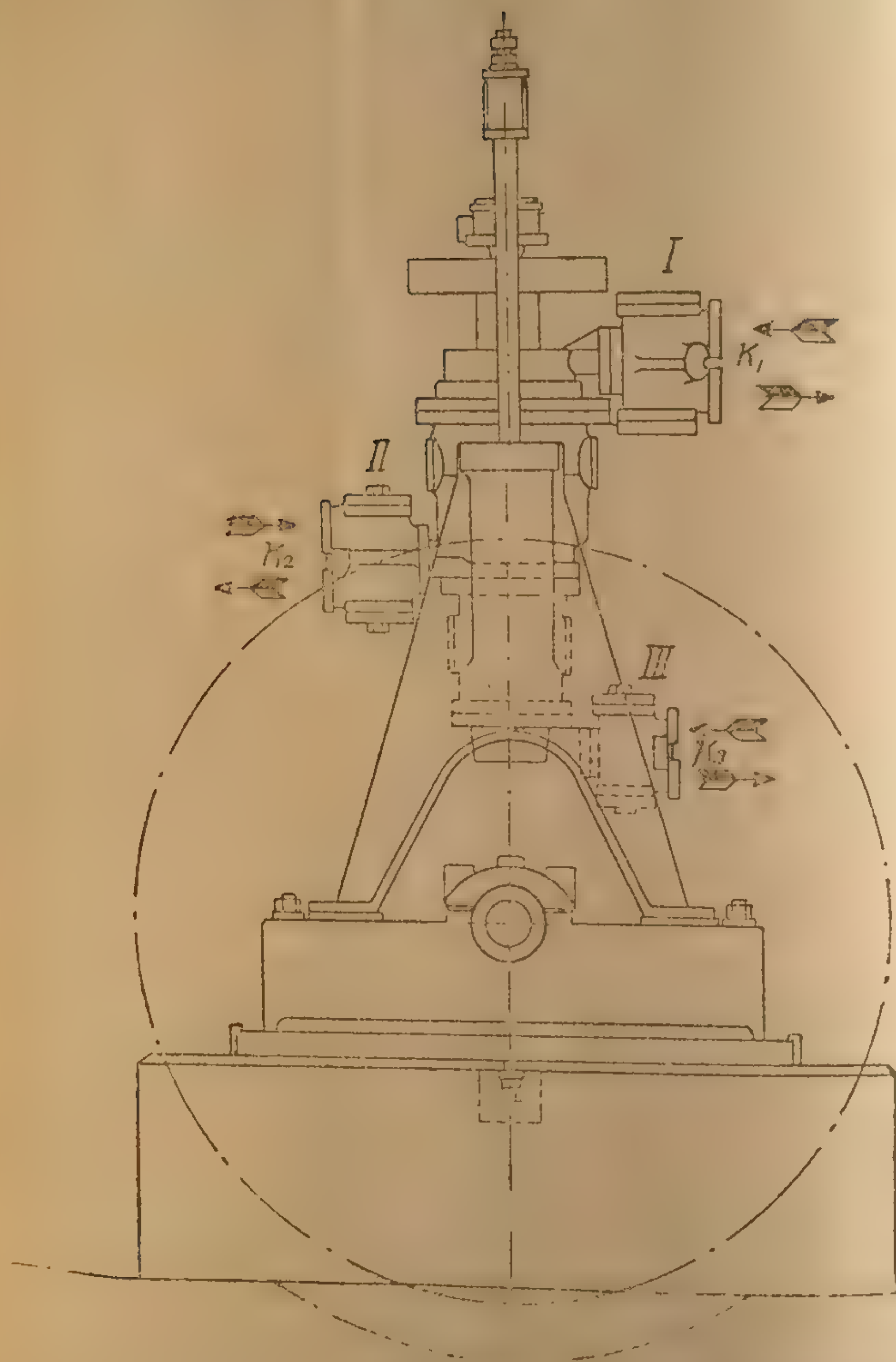


Рис. 51. Внешний вид компрессора Амаг-Хильперта для сжижения хлора.



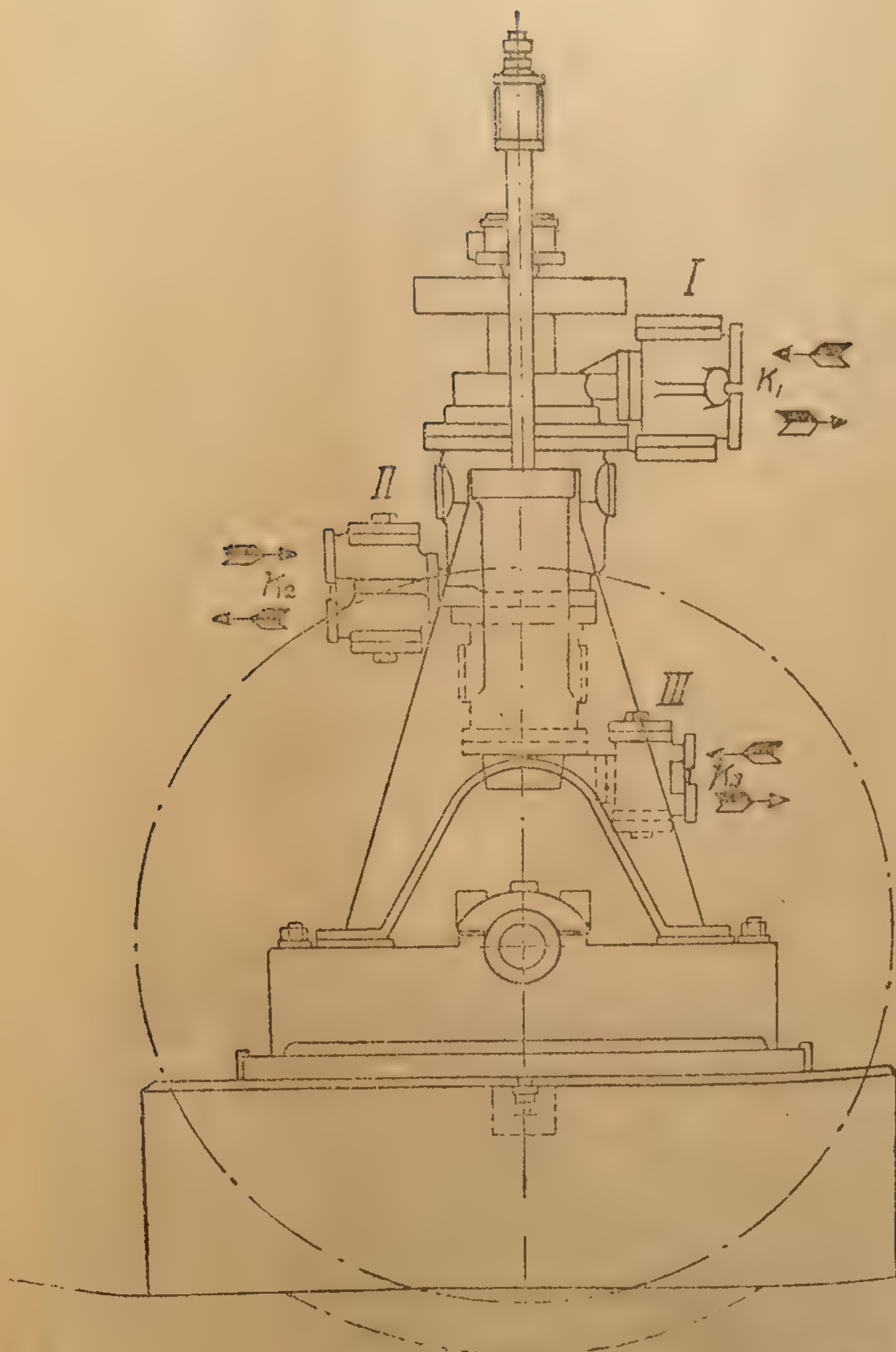
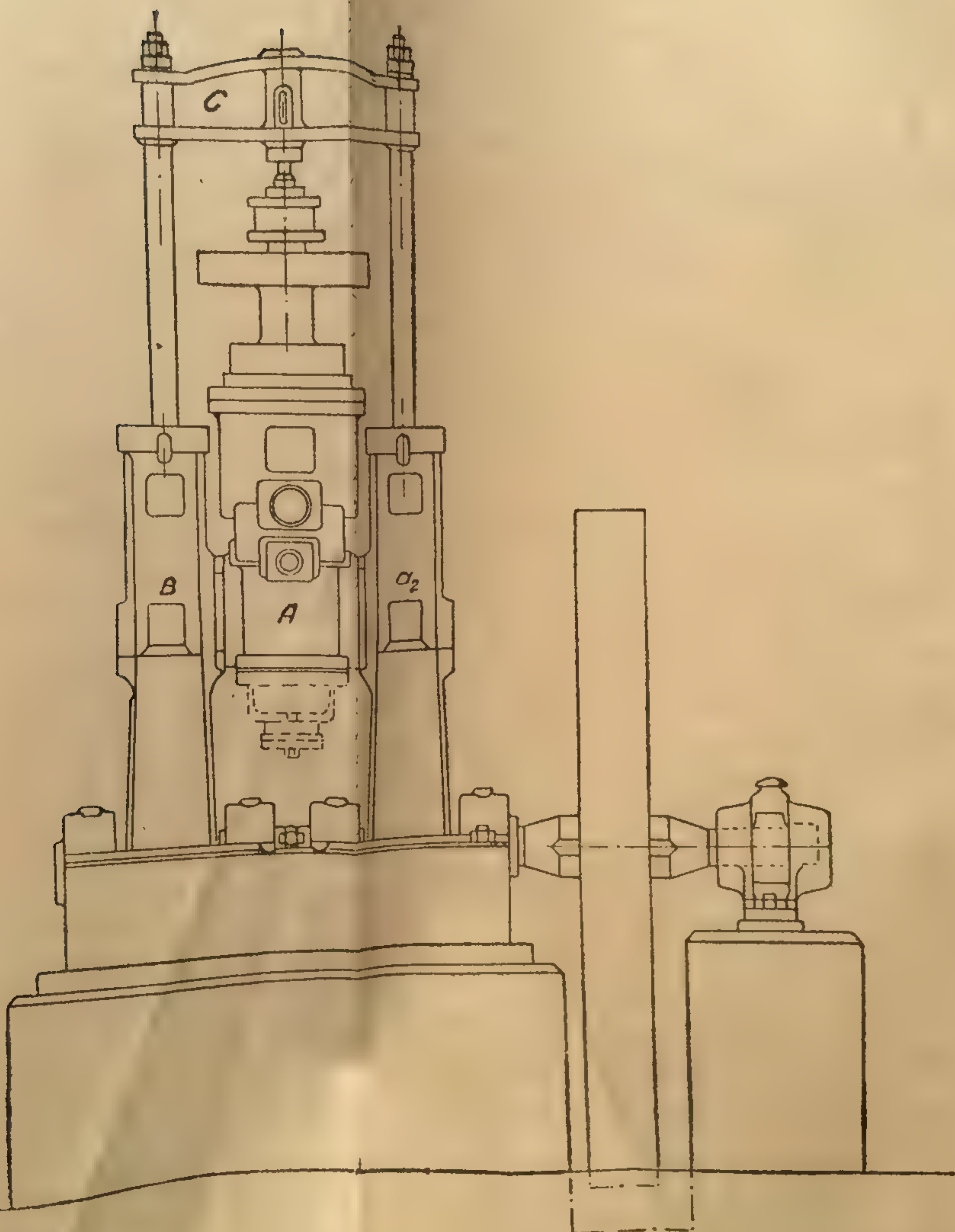


Рис. 51. Внешний вид компрессора Амаг-Хильпе





компрессора Амаг-Хильперта для сжижения хлора.



через холодильник  $S_1$  поступает в отстойный бачок  $2a$ , где также отделяется от серной кислоты. В ступени III при движении поршня вниз образуется давление, и хлор из бачка  $2a$ , втянутый в эту ступень вместе с серной кис-

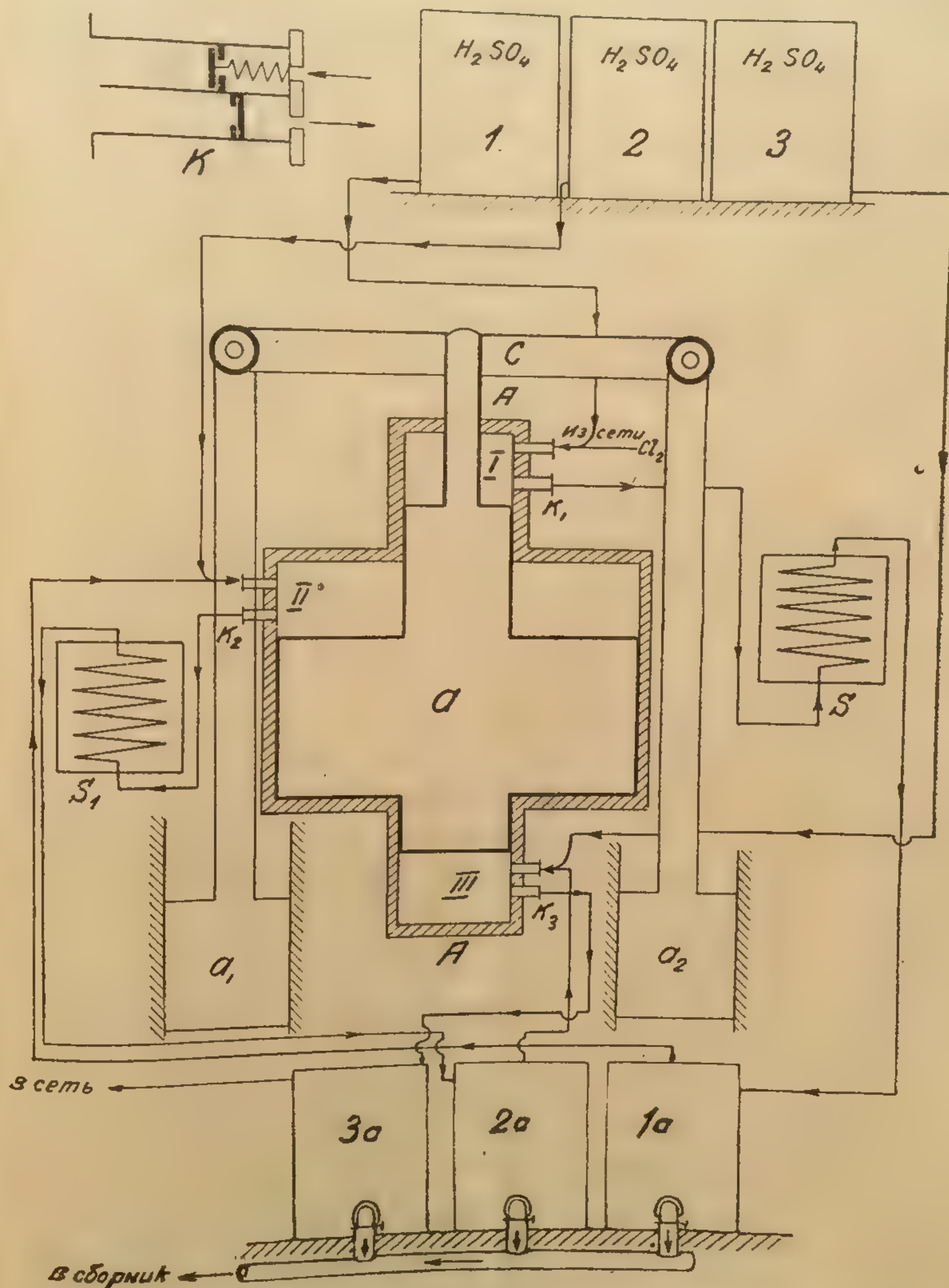


Рис. 52. Схема действия компрессора Амаг-Хильперта.



лотой из бачка 3 при предыдущем такте поршня (поднятии его вверх) сжимается до 5 атмосфер и выбрасывается через отстойный бачок 3а в сеть, где подвергается сжижению.

Компрессор имеет всего лишь один сальник в первой ступени сжатия, где присутствие его, благодаря низкому давлению хлора, не приносит вреда.

Компрессоры эти строятся на нагрузку в 500 кг. хлора в час.

Кроме указанного способа сжижения давлением, существует еще способ сжижения только охлаждением жидкой углекислотой до  $-40$  —  $-50^{\circ}$  (Ауссиг).

Общесоюзный стандарт (ОСТ 115) предъявляет к жидкому хлору следующие условия:

а) удельный вес в газообразном состоянии по отношению к воздуху при одинаковых условиях температуры и давления должен быть не ниже 2,44;

б) содержание хлора — не менее 99,5% по объему;

в) содержание хлористого водорода — не более 0,1% по объему;

г) содержание влаги — не более 0,001% по весу.

Стандарт предусматривает также методику испытаний жидкого хлора.

### СВОЙСТВА ХЛОРА.

Здесь будут рассмотрены как физические, так и химические свойства хлора.

#### 1. Физические свойства.

Газообразный хлор желто-зеленого цвета. Он почти в 2,5 раза тяжелее воздуха.

Плотность хлора для температур выше  $20^{\circ}$  может быть вычислена по формуле:

$$D_t = 2,4855 - 0,00017 t.$$

Литр хлора при  $0^{\circ}$  и 760 мм весит 3,22 г.

Жидкий хлор — прозрачная, легко подвижная жидкость оранжево-желтого цвета с точкой кипения  $-33,6^{\circ}$  при 760 мм.

Удельный вес жидкого хлора при различных температурах приводится в таблице 26.

ТАБЛИЦА 26.

Удельный вес жидкого хлора при различной температуре (61, 62).

| $t^{\circ}\text{C}$ | Удельн. вес | $t^{\circ}\text{C}$ | Удельн. вес | $t^{\circ}\text{C}$ | Удельн. вес |
|---------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------|-------------|
| $-20$               | 1,5216      | 5                   | 1,4545      | 30                  | 1,3794      |
| $-15$               | 1,5088      | 10                  | 1,4402      | 40                  | 1,3477      |
| $-10$               | 1,4957      | 15                  | 1,4257      | 50                  | 1,3141      |
| $-5$                | 1,4823      | 20                  | 1,4108      | 60                  | 1,2784      |
| 0                   | 1,4685      | 25                  | 1,3955      | 100                 | 1,1134      |

Вычисление уд. веса жидкого хлора при различных температурах может быть произведено с помощью следующей формулы:

$$y = 1,658\,3346 - 0,002\,003\,753 x - 0,000\,004\,559\,6743 x^2, \text{ где } x = t + 80.$$

1 литр жидкого хлора, переходя в газообразное состояние, дает 463 л газа. Иными словами — 1 кг жидкого хлора, испаряясь, превращается в 300 л хлор-газа.



Упругость паров жидкого хлора при различных температурах приводится в таблице 27.

ТАБЛИЦА 27.  
Упругость паров жидкого хлора при различных температурах в абсолютных атмосферах.

| $t^{\circ}\text{C}$ | Упругость паров | $t^{\circ}\text{C}$ | Упругость паров |
|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| — 33,6              | 1,000           | 29,70               | 8,652           |
| — 9,5               | 2,662           | 33,16               | 9,470           |
| 0,0                 | 3,660           | 40,00               | 11,500          |
| 9,62                | 4,885           | 50,00               | 14,700          |
| 13,12               | 5,433           | 60,00               | 18,160          |
| 20,85               | 6,791           | 80,00               | 28,400          |
| 21,67               | 6,960           | 100,00              | 41,700          |

Ниже приводятся коэффициенты расширения жидкого хлора.

ТАБЛИЦА 28.  
Коэффициенты расширения жидкого хлора при различных температурах.

| $t^{\circ}\text{C}$ | Коэффициент расширения | $t^{\circ}\text{C}$ | Коэффициент расширения |
|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| — 45                | 0,00151                | — 20                | 0,00165                |
| — 40                | 0,00153                | — 15                | 0,00169                |
| — 35                | 0,00155                | — 10                | 0,00175                |
| — 30                | 0,00158                | — 5                 | 0,00181                |
| — 25                | 0,00162                | 0                   | 0,00187                |
| —                   | —                      | + 5                 | 0,00192                |
| —                   | —                      | + 20                | 0,00212                |

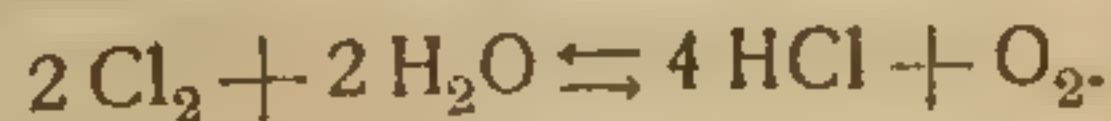
Растворимость хлора в воде приведена на диаграмме, изображенной на рис. 53. При растворении хлор образует желто-зеленую хлорную воду. При пропускании хлора в воду при низкой температуре (около  $0^{\circ}\text{C}$ ) образуются желтые кристаллы гидрата хлора  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Образование этого гидрата (крайне непрочного) наблюдается, между прочим, при газопуске хлора в зимнее время в виде желтого налета на снегу.

Хлор растворим в четыреххлористом углероде (10% от веса  $\text{CCl}_4$ ), жидком этане, хлористом сульфуриле, тетра- и пентахлорэтане.

## II. Химические свойства.

Хлор принадлежит к числу весьма реакционноспособных элементов. Мы ограничимся здесь рассмотрением только тех его реакций и химических свойств, которые наиболее интересны с точки зрения военно-химической практики.

При действии хлора на водяные пары происходит обратимая реакция:



На этой реакции основано разъедающее действие влажного хлора по отношению к животным и растительным тканям, а также — к большинству металлов.

Хлор в присутствии влаги разъедает железо, сталь, чугун, медь, бронзу и образует на них ржавчину. В отсутствии же влаги хлор не действует на



эти металлы. Алюминий разъедается даже сухим хлором, в то время как на свинец даже влажный хлор не действует.

Ланге установил (126), что при нагревании железного балона с жидким хлором действие хлора на стенки балона начинает обнаруживаться только при 96°С, что, по его мнению, следует приписать ничтожным следам влаги, присутствующим даже в жидком хлоре.

Хлор реагирует с гашеной известью, при чем образуется хлорная известь, являющаяся наиболее распространенным дегазирующим веществом в военно-химической практике.

Хлор реагирует легко с гипосульфитом натрия по уравнению:



На этой реакции основано применение гипосульфита для защиты от хлора в военно-химической практике.

Количественно протекает реакция хлора с иодистым калием, ведущая к вытеснению иода:



чем пользуются для качественного (индикатор) и количественного определения хлора в воздухе.

Бензидин ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ )<sub>2</sub> в присутствии хлора дает сине-зеленое окрашивание.

Солянокислый раствор о-толуидина желтеет в присутствии хлора.

Раствор гексаметилтриаминофенилметана окрашивается хлором в фиолетовый цвет.

Все эти вещества в той или иной мере могут служить для определения присутствия хлора в воздухе.

## ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ХЛОРА (127—131).

Весьма существенным является вопрос о хранении и транспорте жидкого хлора.

Основным видом тары для хранения и транспорта жидкого хлора являются баллоны.

В СССР имеются стандарты для таких баллонов (ОСТ 326 и 115), емкостью на 24 л «Е-24» и емкостью на 10 л «Е-10».

Чертеж стандартного балона «Е-24» с указанием размеров приведен на рис. 54.

Согласно стандарту для балона «Е-24» допуск в его емкости — 1 л; балон окрашивается в защитный цвет с поперечной полосой синего цвета: запорный вентиль готовится из специального железа. Самый балон изготавливается, согласно стандарту, из стальных или железных сварных труб, имеющих толщину стенок 5 мм с допуском 1—0,5 мм. Материал должен иметь временное сопротивление 33 кг/кв. мм при относительном удлинении не менее 17%. Прочность сварочного шва должна быть не менее 70% прочности трубы в целом месте. Донышки балона выполняются путем обжимки трубы при светложелтом калении и не должны иметь складок.

Материал для балона подвергается специальному испытанию.

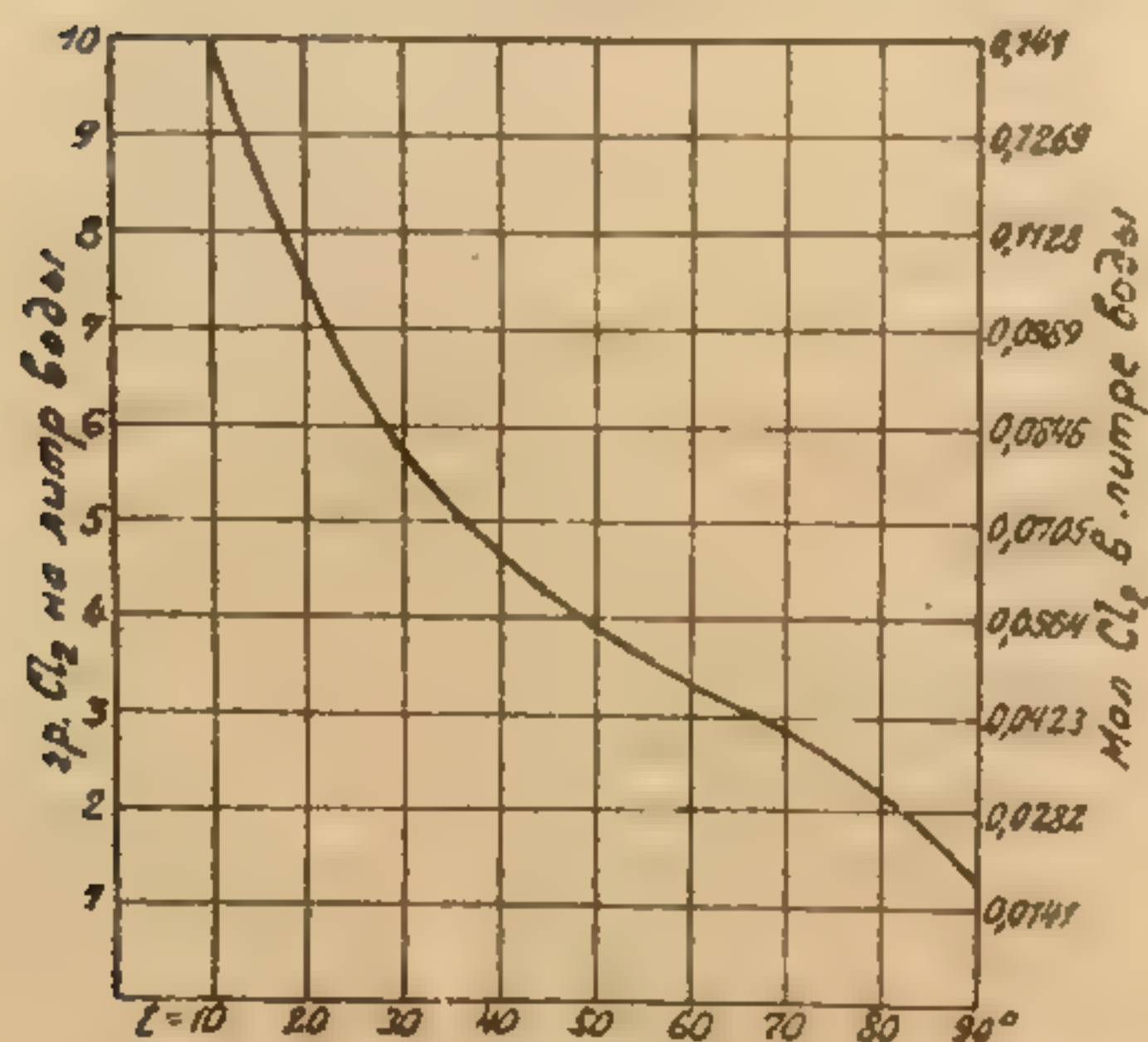


Рис. 53. Кривая растворимости хлора в воде.



Испытание готового балона состоит:

- 1) из испытания его емкости,
- 2) из гидравлического испытания на 60 атм. (1 в течение 10 минут с постукиванием медным молотком из простой меди, весом около 1 кг,
- 3) пневматического испытания осушенного балона при давлении 50 атм. 2) в течение 5 — 7 минут.

Для предупреждения попадания воды в балоны при пневматическом испытании, кроме ухода за компрессорами, необходимо осушать воздух из промежуточного аккумулятора сжатого воздуха, пропуская его через поглотитель с серной кислотой или хлористым кальцием, или же путем охлаждения до минус 25 — 20° С. Балон, наполненный сжатым воздухом до 50 атм., погружается в чан с водой для испытания балона. При этом испытывается также сальник вентиля навинчиванием глухой гайки на боковой отросток вентиля.

Маркировка на балоне «Е-24» состоит в указании на балоне:

- 1) порядкового номера баллона,
- 2) тары в килограммах,
- 3) времени изготовления (год),
- 4) рабочего давления (20 атм.).

Наполнение производится, согласно ОСТ 115, таким образом, чтобы на каждый литр емкости тары приходилось не свыше 1,25 кг жидкого хлора, т.-е. на каждый килограмм помещенного хлора должно приходиться не менее 0,8 л внутреннего объема сосуда.

Сравнивая правила испытания балонов, требуемые общесоюзным стандартом, с соответствующими правилами, существующими за границей, следует заметить, что ОСТ исходит из значительно более жестких норм. Так, например, немецкие правила, утвержденные министерством торговли и промышленности, исходят из гидравлического испытания всего на 22 атм. Большая осторожность ОСТа влечет за собой значительное утяжеление тары, так как толщина стенок балона пропорциональна при прочих равных условиях внутреннему давлению; в данном случае это составляет утяжеление в  $60:22 = 2,73$  раза, что соответственно увеличивает стоимость провоза тары, вызывает удорожание и усложнение испытаний и повышает требования к механическим свойствам металла (ОСТ требует 33 кг/кв. мм, немецкие правила 30 кг/кв. мм).

Повышенные требования, предъявляемые ОСТом, не вызываются необходимостью, что показывает следующий расчет: при 40° С, т.-е. при максимальной температуре, возможной в условиях хранения и транспорта хлора, упругость паров жидкого хлора (см. табл. 27) равна 11,5 абсолютных атм., которые и следует принять за максимальное давление. Пользуясь запасным коэффициентом 2, получим пробное давление  $11,5 \times 2 = 23$  атм. абсолютных или 22 атм. для испытания. При принятых же ОСТом нормах наполнения балонов нет основания рассчитывать на давление расширяющегося при нагревании жидкого хлора, так как путем простого подсчета легко убедиться, что жидкий хлор займет весь предоставленный ему объем сосуда лишь при температуре около 51° С.

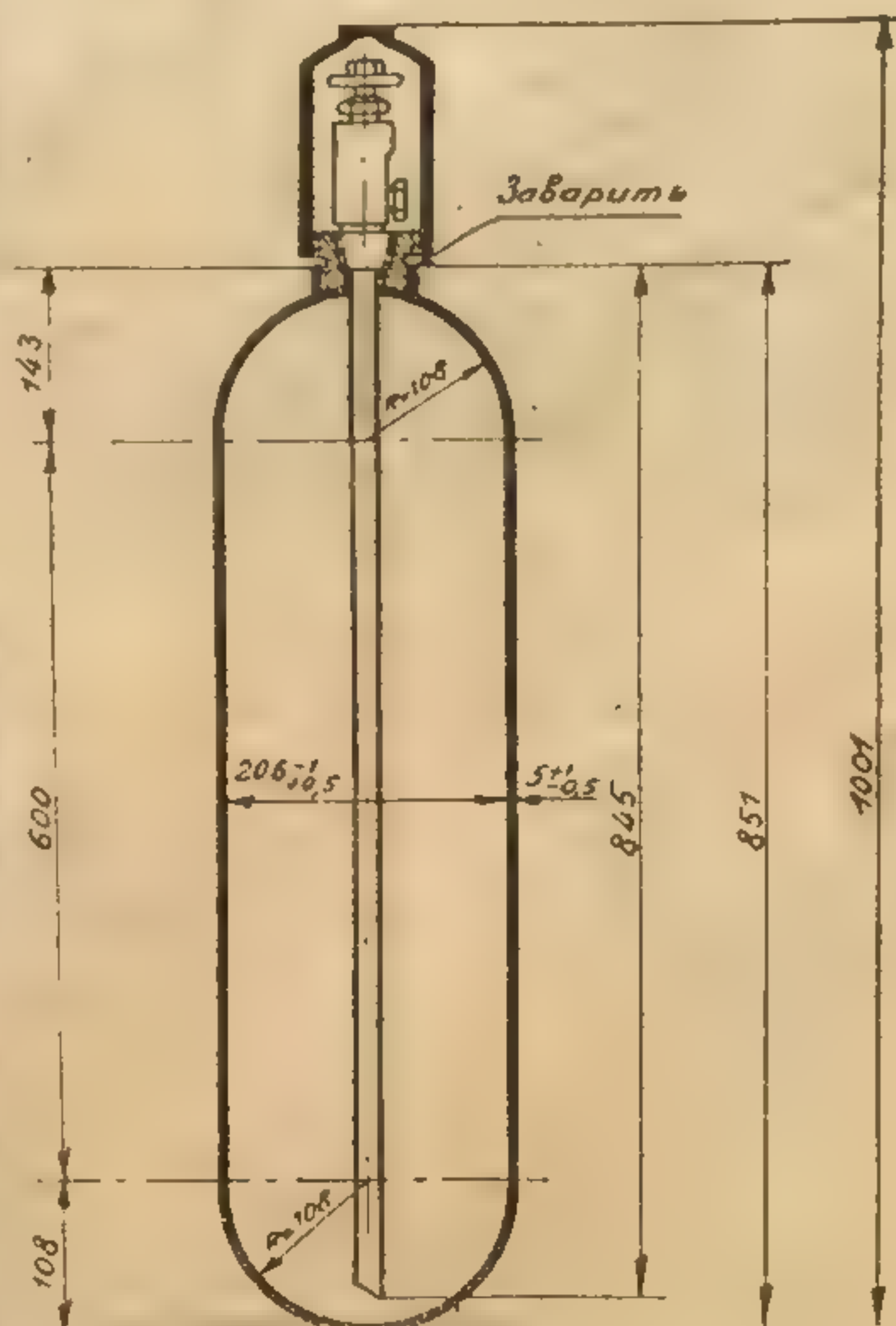


Рис. 54. Стандартный балон „Е-24“ для жидкого хлора.

1) По правилам Народного комиссариата труда, утвержден. 7 января 1925 г., на 22 атм. каждые 3 года.

2) По ОСТу 115; утвержденному ранее ОСТу 326 — на 40 атм.



Вес тары ложится значительным накладным расходом на себестоимость хлора. Поэтому естественна попытка, которая делалась в различных странах, создать более экономную тару путем ее укрупнения.

Так САСШ во время войны для транспортирования хлора через океан применяли тип укрупненных балонов (бочки), вмещавших 908 кг жидкого хлора (см. рис. 55). Бочки снабжались двумя венгилями для выпуска хлора

в газообразном и жидком виде. По правилам, для таких балонов требовалось применение стали особого качества и гидравлическое испытание балонов на 35 кг/кв. см. Повторные гидравлические испытания на то же давление требовались каждые 5 лет. Каждый балон снабжался плавким предохранителем с температурой плавления 71—80°, чем предотвращалось образование внутри балона опасных давлений.

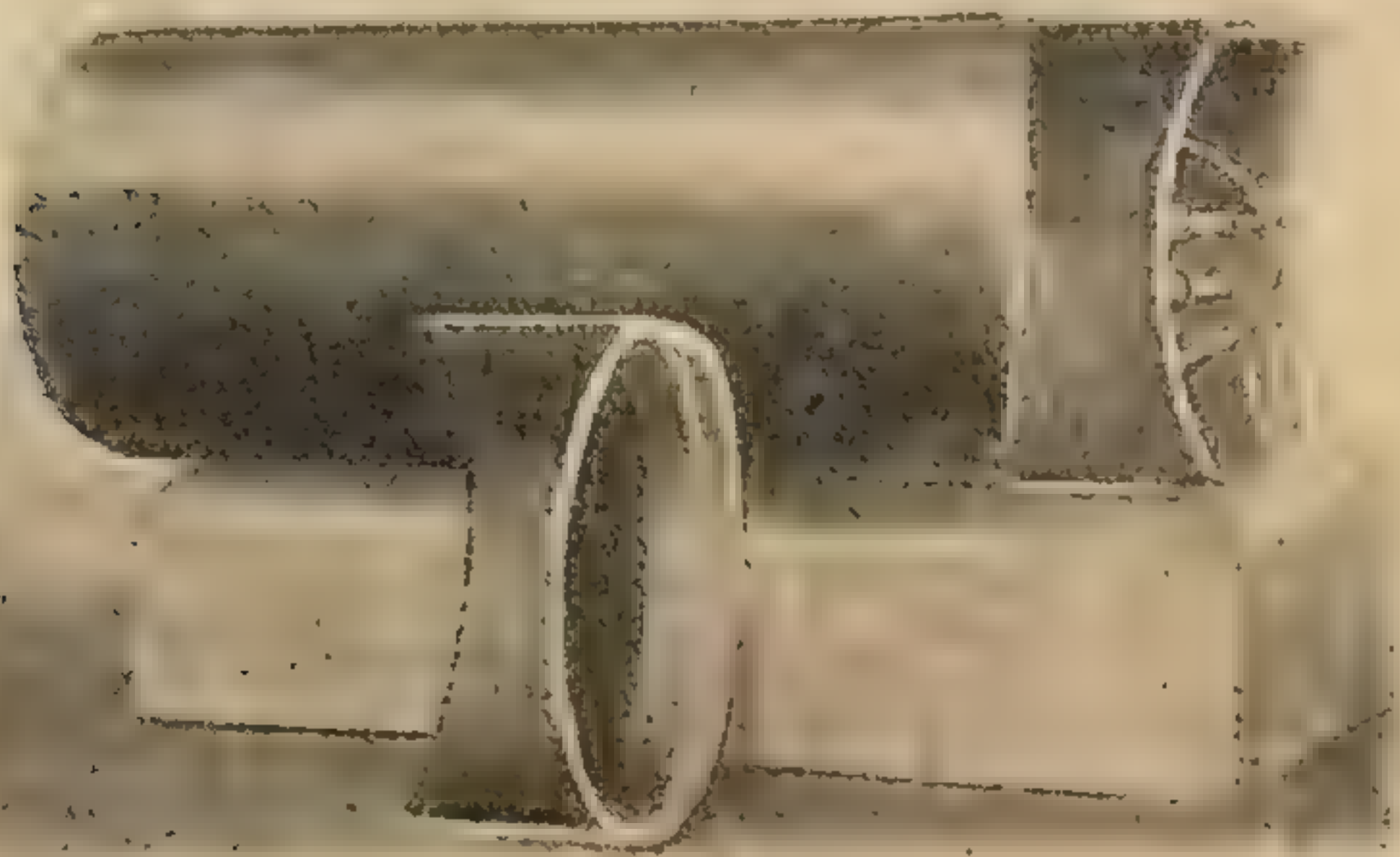


Рис. 55. Американская бочка для жидкого хлора.

15 таких балонов было предложено перевозить в вагоне особого устройства (см. рис. 56, 57). Применяются также бочки на 1/2 тоны жидкого хлора фирмы Манесмана (см. рис. 58).

В 1926 г. в САСШ было в обращении 100 таких вагонов.

Для перевозки больших партий жидкого хлора в САСШ применяются также специальные цистерны.



Рис. 56. Американский вагон для бочек с жидким хлором.

Они представляют собой кованые цилиндры с толщиной стенок 10 мм, длиной 8681 мм, диаметром 1333 мм и емкостью 11,94 куб. м. Цистерну разрешается наполнять 13500 кг жидкого хлора, занимающими при 21°С объем 9,657 куб. м.

Общий вид такой цистерны представлен на рис. 59.

Цистерны подвергаются первый раз гидравлическому испытанию на да-

Опорож  
цистерн в т  
бавочное да  
ной цели  
евиками.  
К кон  
в ходу 317  
этих цисте  
Прочность  
тельна, чт  
рожные с  
от других  
В осн  
жидкого хл  
(131), пол  
1) хл  
опасных гр  
2) т  
хлора дол  
ленным пр  
3) на  
и условны  
4) п  
5) ва  
6) та  
подвергать  
7) не



вление  $35 \text{ кг/кв. см.}$ , которое повторяется затем каждые 2 года на давление  $21 \text{ кг/кв. см.}$  Цистерны снаружи изолируются пробковыми листами толщиной  $10 \text{ мм}$  и обшиваются сверху стальной броней толщиной  $3,2 \text{ мм}$ .

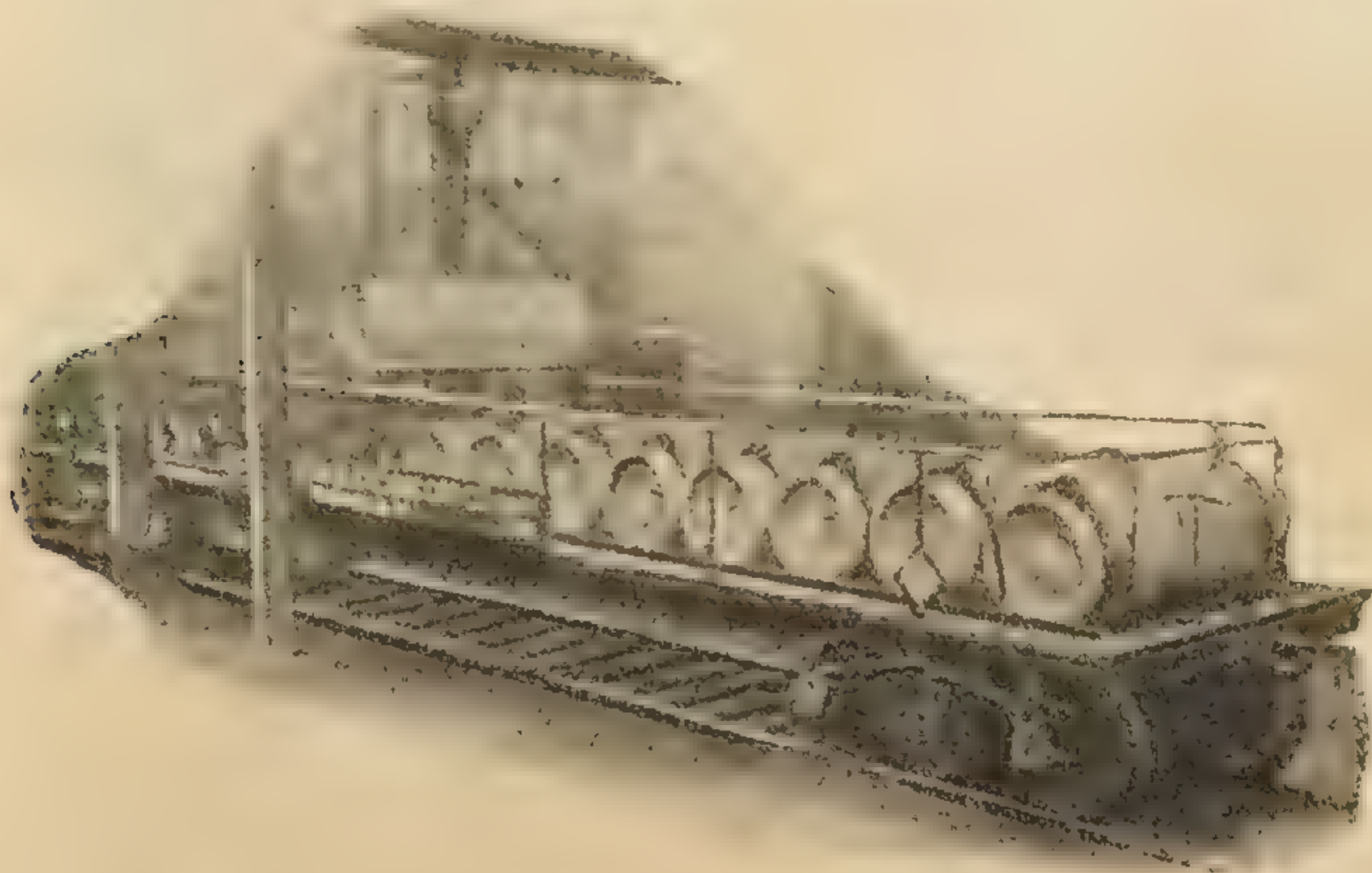


Рис. 57. Погрузка хлорных бочек в американский вагон.

Опорожнение цистерны потребителем производится путем установки цистерн в теплое помещение или же для этой же цели в цистерны дается добавочное давление сжатого воздуха. Иногда цистерна снабжается для указанной цели наружными паровыми змеевиками.

К концу 1925 года в САСШ было в ходу 317 таких цистерн. Срок службы этих цистерн определяется в 15—16 лет. Прочность цистерны настолько значительна, что их включают в железнодорожные составы без всякого отличия от других вагонов.

В основу новых правил перевозки жидкого хлора, вырабатываемых в СССР (131), положено следующее:

- 1) хлор принадлежит к категории опасных грузов,
- 2) тара перевозимого жидкого хлора должна удовлетворять установленным правилам,

3) на тару наклеивается ярлык с надписью „берегись отравления“ и условный рисунок,

4) погрузка и разгрузка должны совершаться в светлое время дня,

5) вагоны должны быть крытые и без тормозов,

6) тара должна быть уложена таким образом, чтобы при перевозке не подвергаться ударам и сотрясениям,

7) не допускается простоя груза более 48 часов,

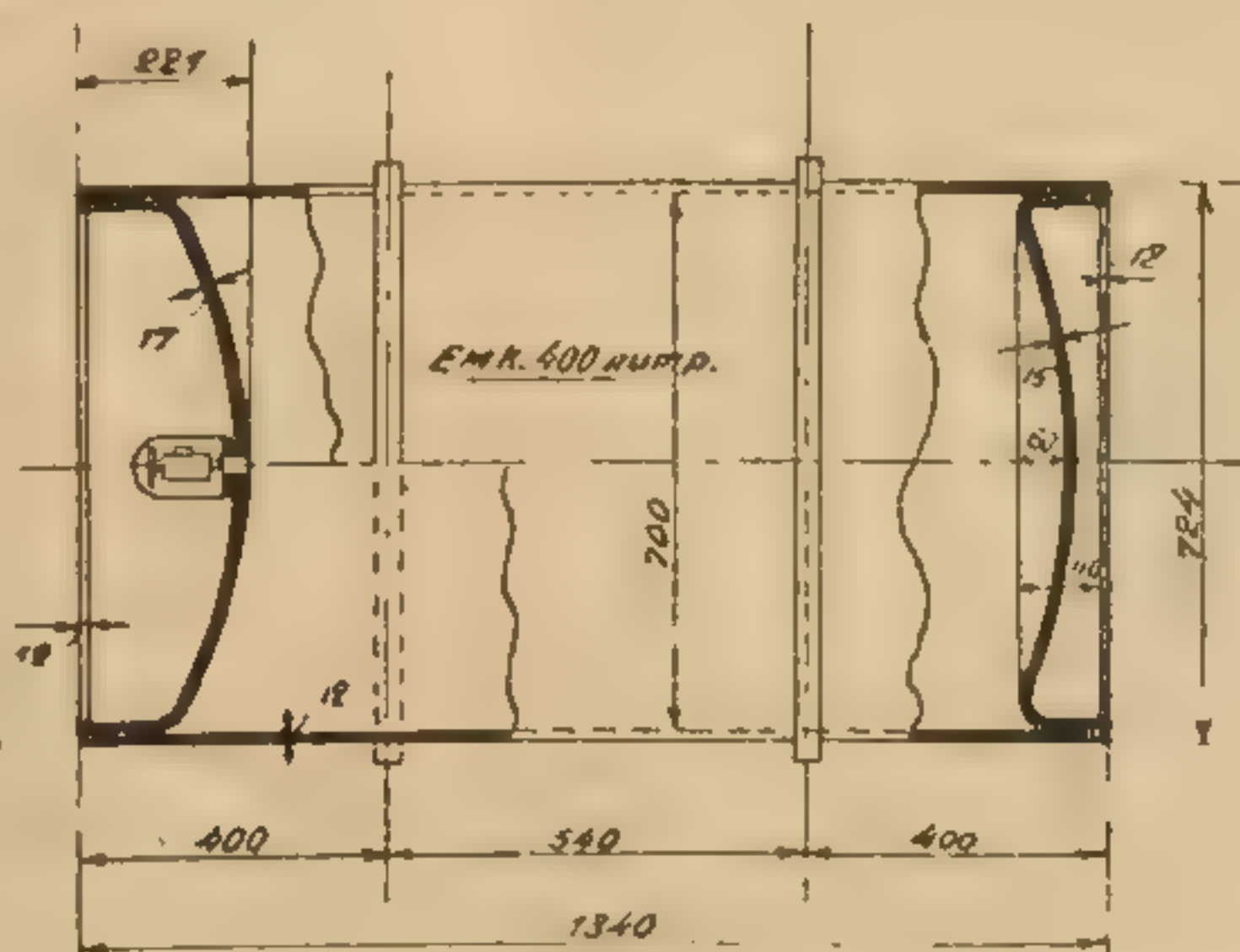


Рис. 58. Бочка для жидкого хлора фирмы Манесмана.



- 8) курение воспрещается на расстоянии 100 метров,  
9) в случае обнаружения утечки газа поврежденный балон следует от-



Рис. 59. Цистерна для жидкого хлора.

нести на расстояние 100 метров от жилья и зарыть на глубину  $1\frac{1}{2}$  метров. Необходимо также добавить, что при всяких условиях транспорта хлора

или его разгрузки необходимо тщательно оберегать тару от действия прямых солнечных лучей, а также безусловно недопустима погрузка вагонов с хлором вместе с балонами других газов.

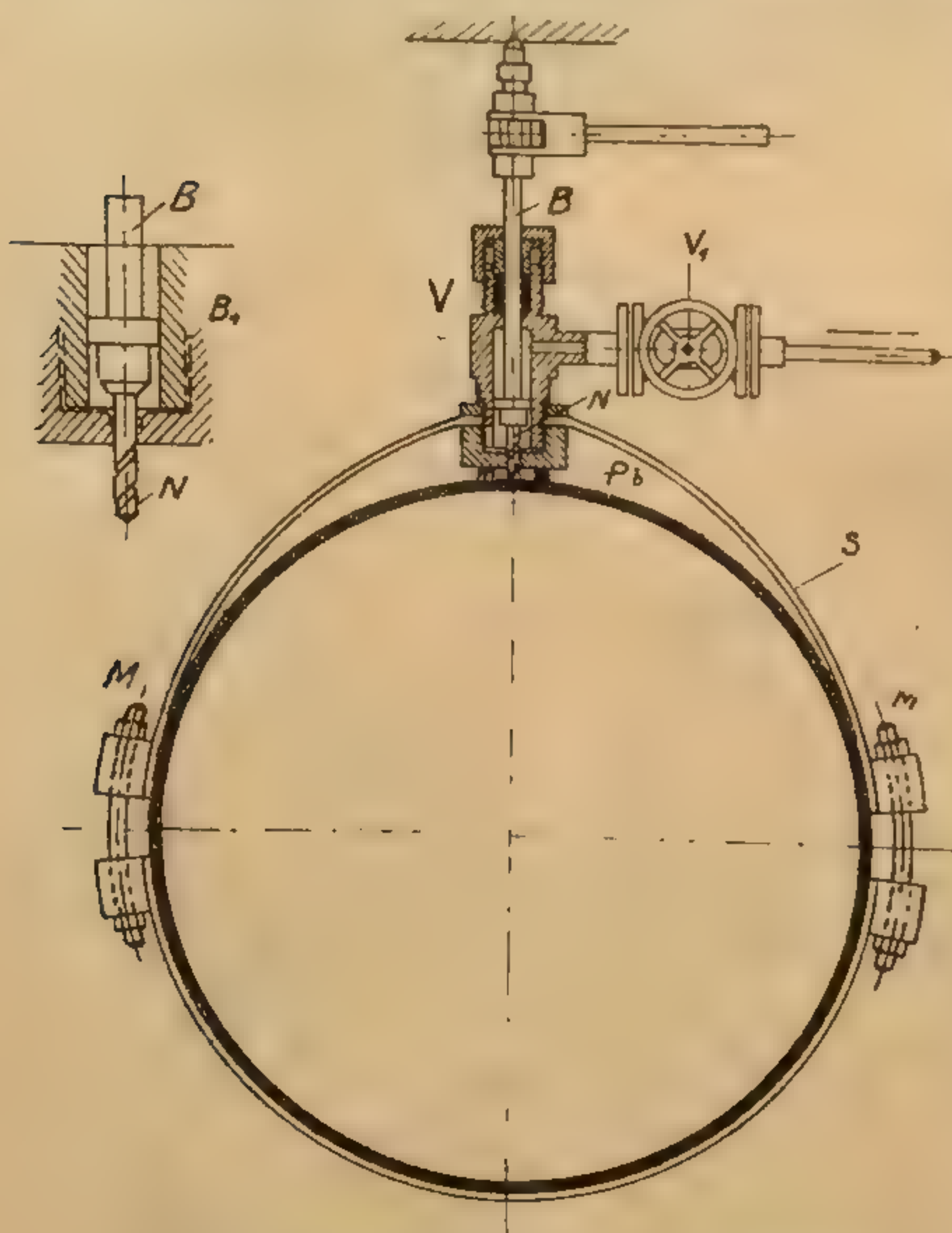


Рис. 60. Приспособление для использования поврежденных хлорных балонов.

На практике часто приходится сталкиваться с „заеданием“ вентиля в таре для жидкого хлора.

Освобождение таких балонов от хлора сопряжено с известными затруднениями. Весьма часто такие балоны приходится зарывать в землю.

Для использования таких балонов можно указать на приспособление, схема которого изображена на рис. 60 (132), где  $v$  — устройство для выпуска хлора, прикрепляющееся к балону посредством обоймы  $S$ , стягивающейся болтами  $M$ .  $B$  — шпindel с насаженным на конце спиральным сверлом  $N$ .

Для лучшего прикрепления к балону устройства  $v$  применяют свинцовое уплотняющее кольцо  $Pb$ , вставляющееся в вырез соответствующей формы, сделанный в стенке балона.

Во время сверления выпускной ventиль  $v_1$  закрыт. После того как отверстие в стенке балона просверлено, шпindel со сверлом поднимают кверху и открывают выпускной ventиль.

### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА.

Хлор обладает удушающим действием. Однако, это действие проявляется лишь весьма в значительных концентрациях — от 0,3 мг на литр. Боевые же его концентрации — 2,5 мг на литр. Поэтому хлор следует отнести к слабым



О. В., имеющим в чистом виде мало данных для применения. К концу войны он применялся лишь в смеси с фосгеном.

Хлор применялся в начале минувшей войны путем выпуска его из баллонов. Однако слабость токсического действия и легкость защиты от него (гипосульфит натрия) послужили причиной того, что хлор вскоре был вытеснен другими более сильными О. В.

Как указывалось выше, главнейшее значение хлора для военно-химического дела заключается в использовании его для приготовления подавляющего большинства других О. В. Значение хлора для изготовления О. В. не менее, чем значение связанного азота для промышленности взрывчатых веществ.

Следует отметить также действие хлора на растения. Это действие проявляется при концентрации хлора в 0,5% по объему. Хлор поражает, однако, только наружные части растений. Корни растений не поражаются, так как хлор связывается со щелочными и щелочноземельными солями почвы.

Рыбы умерщвляются хлором при содержании 0,005 г. свободного хлора на 1 л воды.

## МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА И ПРОБЛЕМА ЕГО СБЫТА.

Главнейшие из областей мирного применения хлора уже указаны в таблице 19.

Следует указать, что война 1914—18 гг. значительно расширила промышленность получения хлора — главным образом электролитического. К тому же к концу войны в различных странах скопились значительные его запасы. Поэтому тотчас же после войны стал очень остро вопрос о применении этого хлора. Италия даже вынуждена была обработать большие массы хлора в соляную кислоту, которая выпускалась в море.

Проблема сбыта хлора, хотя и с меньшей остротой, стоит и поныне, поскольку потребность в щелочи превышает потребность в хлоре. Правда, потребность в последнем, за последние годы, сильно возросла благодаря расширению органической промышленности, потребляющей хлор, но она все еще не покрывает предложения.

Поэтому современная наука и техника весьма заняты вопросом о расширении мирного потребления хлора.

Отметим некоторые из сделанных предложений.

Эрльвейн (фирма Сименс и Гальске) предлагает переводить хлор в фосген (действием окиси углерода) и получаемый фосген подвергать действию аммиака. Получающаяся при этом смесь мочевины и хлористого аммония может быть использована как удобрение.

В ряде областей (дезинфекция, белиение тканей) найдено, что жидкий хлор может с успехом заменить хлорную известь.

Предложено также пользоваться хлором для извлечения цинка из огарков пирита и других металлов из руд, где с достаточной выгодой могут быть употреблены большие запасы хлора.

## II. ХЛОРНАЯ ИЗВЕСТЬ <sup>1)</sup> (63, 133—138).

Под хлорной (белильной) известью в технике разумеют продукт реакции между хлором и твердой гашеной известью.

Вопрос о строении хлорной извести принадлежит к числу наиболее спорных вопросов в неорганической химии, которому уже в течение 70 лет посвящается обширная литература (135—136).

Против весьма распространенной для хлорной извести формулы  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2$  выдвигается ряд возражений.

Количество хлора, поглощаемое гашеной известью в порошке, значительно меньше, чем следует по указанной формуле.

Хлорная известь не расплывается на воздухе, и спирт не извлекает из нее хлористого кальция, что было бы неизбежно, если бы в состав хлорной

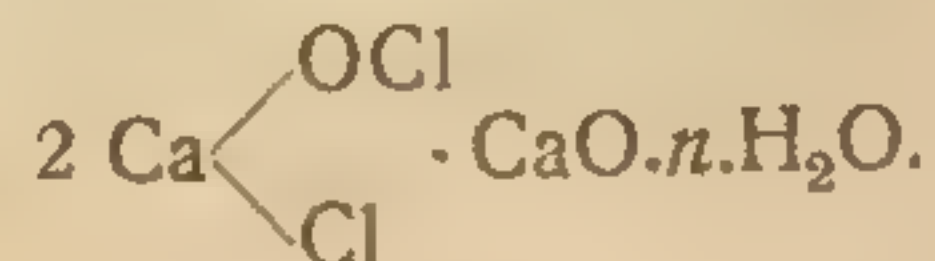
<sup>1)</sup> Хлорная известь не является О. В., а служит средством разложения О. В. („дегазации“). Мы рассматриваем ее в настоящей работе в виду тесной связи с технологией хлора.



известии действительно входил хлористый кальций в качестве механической примеси.

Наконец, уголекислота при пропускании ее через хлорную известь вытесняет из нее весь хлор, что было бы также невозможно при наличии хлористого кальция.

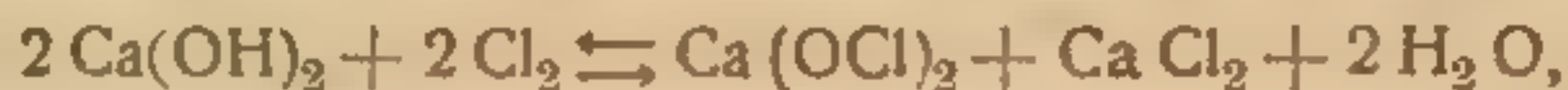
Все это делает более вероятной следующую формулу хлорной извести, на сторону которой в настоящее время склоняется большинство авторитетов в этой области:



Эта формула имеет (если отбросить конституционную воду) тот же молекулярный состав, что и предыдущая и вместе с тем не вызывает всех вышеприведенных возражений.

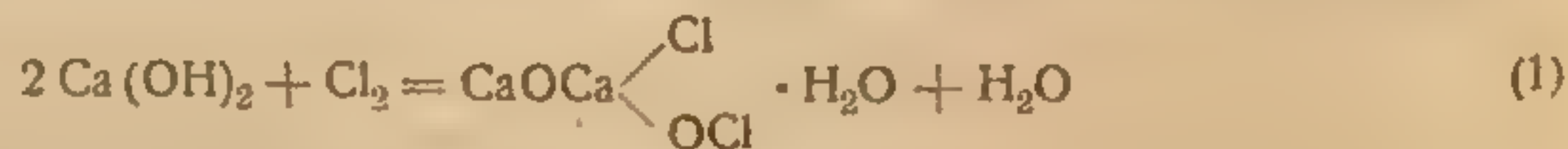
Следует заметить, что изложенные возражения против формулы  $\text{Ca}(\text{OCl}) + \text{CaCl}_2$  относятся лишь к технической хлорной извести, т.-е. хлорной извести, получаемой действием хлора на твердую гашеную известь.

Если же в лаборатории насытить хлором известковое молоко (смесь гашеной извести со значительным количеством воды), то реакция, по всей видимости, идет по уравнению:

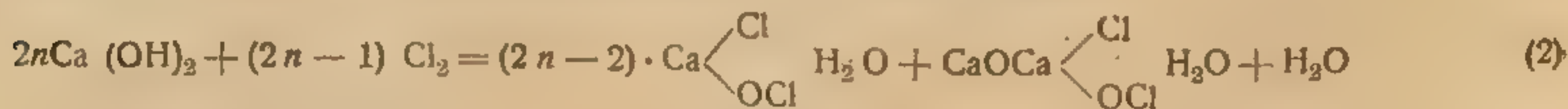


ибо, если полученный раствор выпарить под уменьшенным давлением, то выкристаллизуется соль, которая после сушки в вакууме представляет постоянный порошок с содержанием 90%  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ . Маточный же раствор содержит  $\text{CaCl}_2$ .

Реакцию же получения технической хлорной извести схематически можно представить



хотя, по мнению Ditz'a (139), реакция идет по общему уравнению:

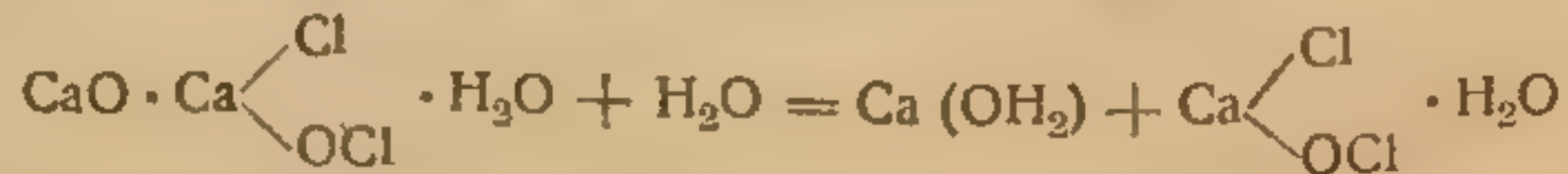


и, таким образом, хлорная известь представляет собою смесь



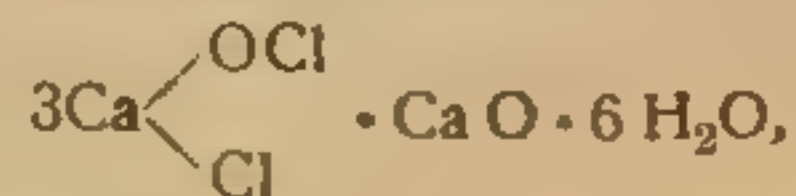
в различных соотношениях, в зависимости от условий реакции.

Как видно из уравнения реакции (2), хлорная известь получается тем более богатой хлором, чем больше молекул гашеной извести вступает в реакцию. Это, в свою очередь, зависит от температурных условий и количества воды, которое берется вместе с гашеной известью, ибо при повышенной температуре и наличии такой воды происходит разложение основной соли:



и хлорная известь все время обогащается более богатой хлором составной частью (9).

Однако, последние исследования В. Naumann и F. Nauk (140) подтвердили, что хлорная известь представляет собою единообразный продукт формулы:



получаемой по вышеуказанной схеме (1) (10).

На это, впрочем, Ditz ответил (141), что, подставляя в его уравнение (2)  $n = 2$ , можно получить формулу того же молекулярного состава, за исключением воды (у Ditz'a получается  $4 \text{ H}_2\text{O}$ ).



Так как в водных растворах хлорная известь разлагается с образованием  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}_2(\text{OCl})_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , то для водных растворов хлорной извести можно принять формулу  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ .

## ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ.

Исходными материалами для получения хлорной извести являются известняк и хлор.

Обжиг известняка для получения  $\text{CaO}$  может производиться на самом заводе, изготовляющем хлорную известь, или  $\text{CaO}$  может подаваться на завод в готовом виде. Разумеется, транспортировку  $\text{CaO}$  на далекое расстояние рекомендовать нельзя, так как  $\text{CaO}$  постепенно поглощает  $\text{CO}_2$ .

Обжига известняка мы здесь касаться не будем, поскольку с этой операцией читатель знаком из других областей технологии (напр. технология цемента).

Укажем только, что негашеная известь должна поступать на завод с содержанием не менее 95%  $\text{CaO}$ . Что же касается примесей, то не следует допускать содержания  $\text{MgO}$  более 2%,  $\text{SiO}_2$  — более 1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  более 0,5%. Особенно нежелательна последняя примесь, так как, попадая в конечный продукт — хлорную известь, она вызывает каталитическое ее разложение. То же относится к примесям никеля и кобальта, хотя последние попадают в негашеную известь довольно редко. Кроме того, негашеная известь не должна быть загрязнена золой.

Что касается операции гашения извести, то она всегда производится на самих заводах хлорной извести.

Несмотря на свою простоту, операция эта в производстве хлорной извести требует большой тщательности.

Совершенно однообразный продукт с точным содержанием воды — главное условие для получения извести хорошего качества. Чересчур большое количество воды в гашеной извести приводит к образованию комков, а чересчур малое — к замедлению в процессе хлорирования.

Для получения 100 кг гашеной извести теоретически должно пойти 24,3 кг воды. Всегда, однако, употребляется избыток воды, но этот избыток должен быть подобран целесообразно в зависимости от конструкции аппарата, в котором производится хлорирование гашеной извести, и других условий.

Обычно гашеная известь подается на хлорирование с содержанием от 2 до 6% воды, при совершенно сухом хлоре, употребляемом для хлорирования.

Следует иметь в виду, что лучше работать с недостатком воды в гашеной извести, чем с ее избытком. Образование комков при хлорировании гораздо более неприятно, чем замедление хлорирования.

В новейшем аппарате для получения хлорной извести Бакмана (см. ниже) избытка воды в гашеной извести совсем не требуется, но зато там надо избегать присутствия  $\text{CaO}$ .

Одним из наиболее целесообразных аппаратов для гашения извести, употребляемых на заводах хлорной извести, является аппарат Шультгесса, изображенный на рис. 61 и 62.

Аппарат состоит, в главнейшем, из длинного горизонтального цилиндра, внутри которого находится вращающаяся ось 1. На этой оси находится дырчатый барабан 2, а также транспортирующие и перемешивающие крылья, вращающиеся вместе с валом. На цилиндре находится засыпная воронка 7 и опорожняющее отверстие 13. Прибывающая негашеная известь без измельчения засыпается через воронку 7 в дырчатый барабан 2, вращающийся вместе с осью; ось пускается в действие и из дырчатой трубы 3 поступает в барабан приблизительно необходимое количество воды. В барабане происходит гашение, сопровождающееся выделением пара, при чем образуется смесь порошка гашеной извести и маленьких кусочков ее. Последние проваливаются через дырки



барабана только после достаточного гашения. Рассосавшаяся в порошок известь проваливается в цилиндр, где окончательно гасится при соприкосновении с горячими водяными парами и при помощи транспортирующих крыльев медленно направляется к отверстию 13. Посторонние примеси — кокс, шлаки и т. д. — почти нацело задерживаются в барабане.

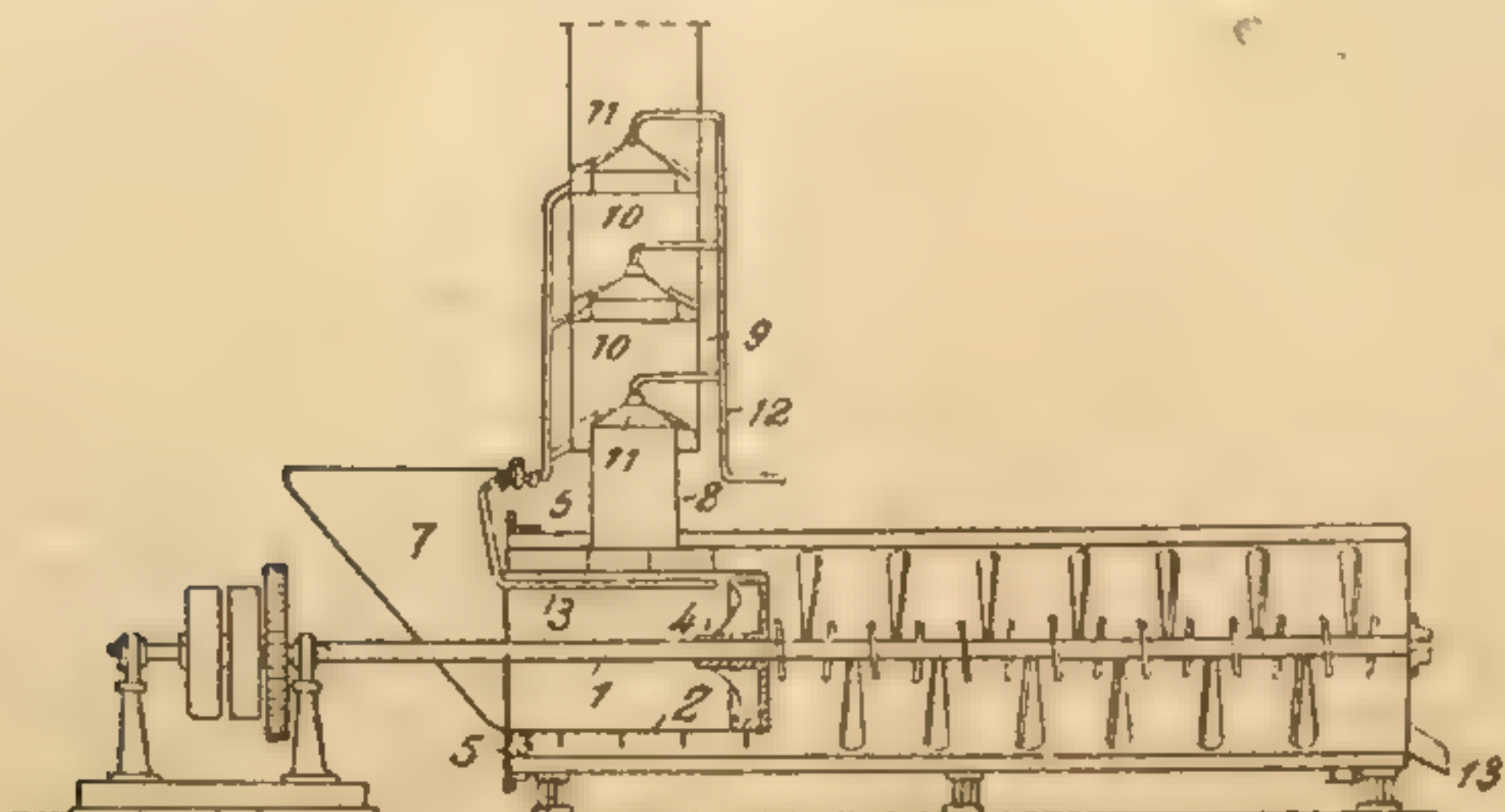


Рис. 61. Аппарат для гашения извести.

Пыль извести, удаляющаяся через вытяжную трубу 8, проходит через канал 9, орошаемый в нескольких местах водой 11, при чем происходит частичное ее гашение. Выделяющаяся при этом гашении теплота нагревает воду (превратившуюся уже теперь в известковое молоко) до 80—90°. Эта нагретая жидкость через каналы 10 и трубу 3 попадает в сетчатый барабан.

Таким путем вода, гасящая известь, автоматически непрерывно нагревается почти до кипения, что ведет к значительному ускорению процесса гашения.

После гашения извести следует ее просеивание в барабанных ситах обычного типа с 30—50 отверстиями на дюйм.

Путем просеивания известь разделяется на проходящий через сито мелкий порошок гашеной извести („пушенка“) и остающиеся на сите — необожженную известь, песок и т. д.

Просеянную гашеную известь рекомендуется выдерживать еще 5—10 дней прежде чем пустить ее на процесс хлорирования. Смысл такого выдерживания заключается в том, что за это время влага воздуха гасит могущий остаться незагашенным мелкий порошок  $\text{CaO}$ . К тому же известь хорошо охлаждается.

Перейдем теперь к другому исходному материалу для получения хлорной извести — хлору.

В нем, как нам уже известно, возможны следующие примеси: влаги, уголекислоты, воздуха, а иногда и водорода.

Что касается влажности, то рекомендуется пользоваться сухим хлором, так как хлорирование при помощи влажного хлора лишает возможности управления количеством воды, участвующим в процессе хлорирования. Кроме того подводка влажного хлора чревата опасностями образования твердого хлоргидрата в трубопроводах даже при очень небольшом холоде.

Хлор высушивается обычным путем в башнях с серной кислотой.

При содержании уголекислоты в хлоре выше 5% безусловно невозможно получить хорошую хлорную известь, так как по уже сообщенному выше

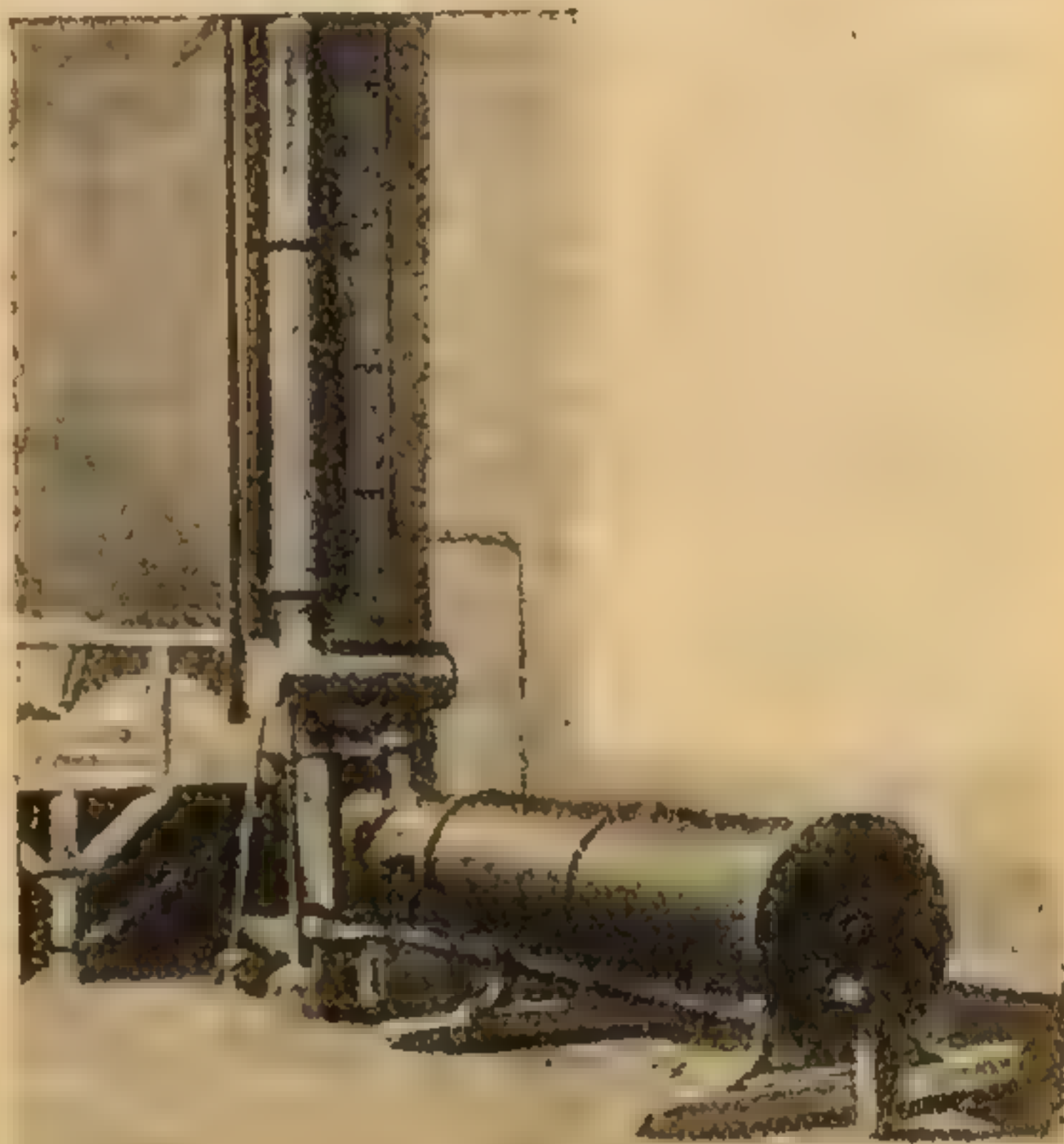


Рис. 62. Внешний вид аппарата Шультегесса.



углекислота вытесняет хлор из хлорной извести, да и кроме того сама вступает в реакцию с гашеной известью.

Поэтому прежде подвергали хлор освобождению от углекислоты путем пропускания в башни с испорченной хлорной известью. Ныне вряд ли в этом встречается необходимость, поскольку электролитический хлор современных установок содержит не более 1% углекислоты. Во всяком случае в этом отношении, необходим контроль, и содержание углекислоты в хлоре не должно превышать 2%.

Содержание водорода в электролитическом хлоре более вероятно при пользовании ртутными методами, благодаря преждевременному разложению амальгамы.

Примесь в 3% водорода к хлору следует признать недопустимой, хотя такая примесь еще не образует взрывчатой смеси. Собирающийся в верхних частях аппарата для хлорирования гашеной извести водород, может вызвать внезапные взрывы. Как известно, они могут наступить уже при действии света. Кроме того, при реакции между хлором и водородом в камере может образоваться соляная кислота, которая будет разлагать хлорную известь.

Для получения хлорной извести служат:

- 1) камерные аппараты и
- 2) механические аппараты.

#### Камерные аппараты.

Хотя камерные аппараты для получения хлорной извести и представляют собою весьма старое и примитивное устройство, тем не менее около 50% мировой продукции хлорной извести еще и сейчас получается в камерных аппаратах, которые, правда, за последнее время значительно усовершенствованы.

Камерные аппараты представляют собой ящики, каждый из которых занимает площадь от 100 до 300 кв. м. Высота ящика от 1,8 до 2 м; таким образом внутри ящика может стоя помещаться рабочий.

Материалом для постройки таких камер служило в свое время осмоленное дерево или известняк. Современные камеры делаются из бетона или свинца. Бетон хорошо выдерживает хлор, особенно если его поверхность покрыта асфальтом. Свинцовые же камеры делаются из сваренных автогенной сваркой листов свинца в 3-4 мм толщиной, надеваемых на деревянную раму и покрываемых изнутри толстым слоем асфальта. Пол камеры во всех случаях делается из асфальтовой массы.

Камеры ставятся на столбы на некоторой высоте, так что под ними остается пространство в 2-3 м для выгрузки камер и укладки готовой хлорной извести.

На потолке камеры имеется несколько воронок для засыпки хлорной извести и труба для удаления газов; в дне — люк для удаления готовой хлорной извести, а в стенах — несколько дверей. Двери делаются из дерева, покрытого свинцом или асфальтированного железа и снабжены приспособлениями для герметического закрывания.

После наполнения камеры просеянной гашеной известью ее вручную равномерно распределяют по дну камеры. Для увеличения поверхности извести на ней, при помощи гребков, делаются желоба.

Что касается высоты слоя гашеной извести в камере, то раньше ее делали в 20 см и даже больше. При такой высоте слоя приходилось прохлорированную на половину известь перелопачивать и затем уже кончать хлорирование.

Ныне находят более выгодной высоту слоя в 3—10 см с тем, чтобы кончать хлорирование в одну операцию.

6 камер соединяются обычно в 1 батарею. Одна из камер постоянно нагружается или разгружается, а 5 остальных находятся в работе.



Высушенный хлор при помощи эксгаустера из керамики подается под небольшим давлением в камеры, при чем хлор сначала поступает в камеры, где содержится наиболее прохлорированная известь, а затем — в камеры, где находится менее хлорированная известь.

Прежде чем выпускать отбросные газы на воздух, они должны для обезвреживания быть пропущены через колонку с известковым молоком.

Продолжительность хлорирования зависит от толщины слоя извести, температуры и концентрации хлора.

Что касается температурных условий, то Лунге (133) рекомендует вести хлорирование при  $40—50^{\circ}$  при концентрированном хлоре и избытке воды в извести в 4%. На практике же предпочитают обычно разбавлять хлор воздухом, чтобы отводить теплоту реакции, избежать местных перегревов и работать с меньшим содержанием воды в извести.

Некоторые патенты предусматривают устройство на дне камер змеевиков для охлаждения.

Окончание хлорирования узнается по анализу пробы хлорной извести, а также по анализу отходящих газов.

После того как хлорная известь готова, через камеры в течение нескольких часов просасывают воздух, чтобы удалить из них остаток хлора. Хлор содержащие газы употребляют для предварительного хлорирования извести в других камерах.

В новейших установках для удаления остатков хлор-газа прибегают к распылению в камерах пыли гашеной извести (142), для чего служит приспособление, присоединяемое к воздухопроводу. Схематическое устройство этого приспособления дано на рис. 63 и ясно без особых пояснений.

В старых установках для выгрузки хлорной извести рабочие должны были входить внутрь камер, что было, разумеется, очень тяжелым делом.

Ныне разгрузка производится при помощи длинных лопат, проталкивающих хлорную известь в отверстие на дне камеры. Отверстие это снабжается воронкой, по которой хлорная известь попадает сразу в подставленные бочки.

Однако и в этом случае при разгрузке рабочие должны пользоваться газовыми масками.

Получение хлорной извести в камерах остается выгодным и поныне в тех местах, где дешева рабочая сила.

### Механические аппараты.

Аппарат Газенклевера (143—144) является старейшим из предложенных механических аппаратов, весьма распространенных в настоящее время во всех странах мира.

Схематический разрез этого аппарата дан на рис. 64. Аппарат состоит из 4 или больше (до 8) чугунных барабанов, лежащих один над другим. Барабаны выложены изнутри кислотоупорными плитками для предохранения швов от разъедания.

Гашеная известь через воронку *E* попадает в верхний барабан *A*, где при помощи чугунной (иногда опаянной свинцом) мешалки передвигается к противоположному концу барабана и падает через *F* в барабан *B*. Проходя таким же путем *B*, гашеная известь проходит через *G* в *C* и, наконец, через *H* в *D*.

Хлор поступает в нижний цилиндр через *K* и идет навстречу гашеной извести, так что почти готовый продукт приходит в соприкосновение с наи-

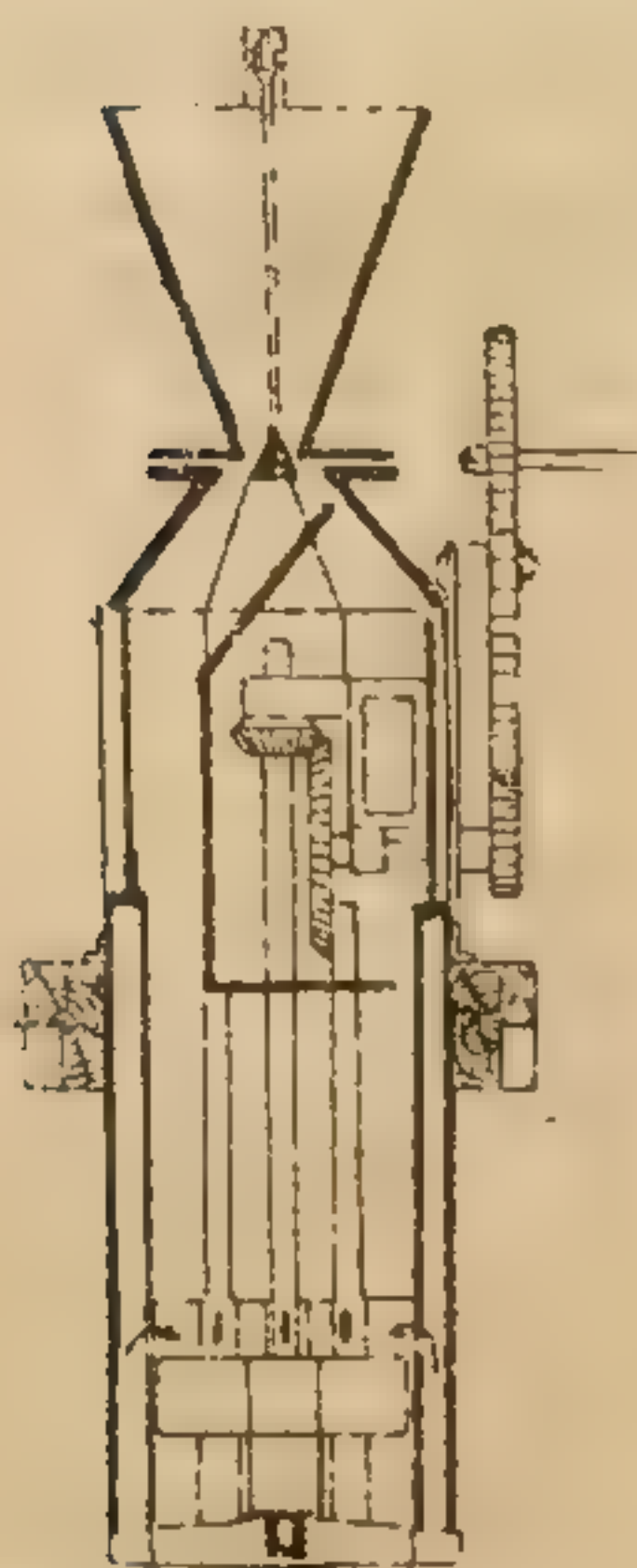


Рис. 63. Распылитель гашеной извести.



большей концентрацией хлора. Отбросные газы выходят через *O*. В аппарате достигается полное соприкосновение гашеной извести с хлором.

Мешалки приводятся в движение системой зубчатых колес *U*, приводимых в медленное движение от червяка *R*.

Готовая хлорная известь поступает в бочки через *J*.

Крышки *P* служат для проникновения в барабан, в случае потребности в мелком ремонте.

Температура в аппарате не должна превышать  $45^{\circ}$ , что может быть достигнуто только при работе сильно разбавленным хлором (10%), получаемым в процессе Дикона, или путем искусственного разбавления электролитического хлора воздухом.

Аппараты Газенклевера представляют значительное преимущество перед камерами главным образом в том отношении, что занимают гораздо меньше

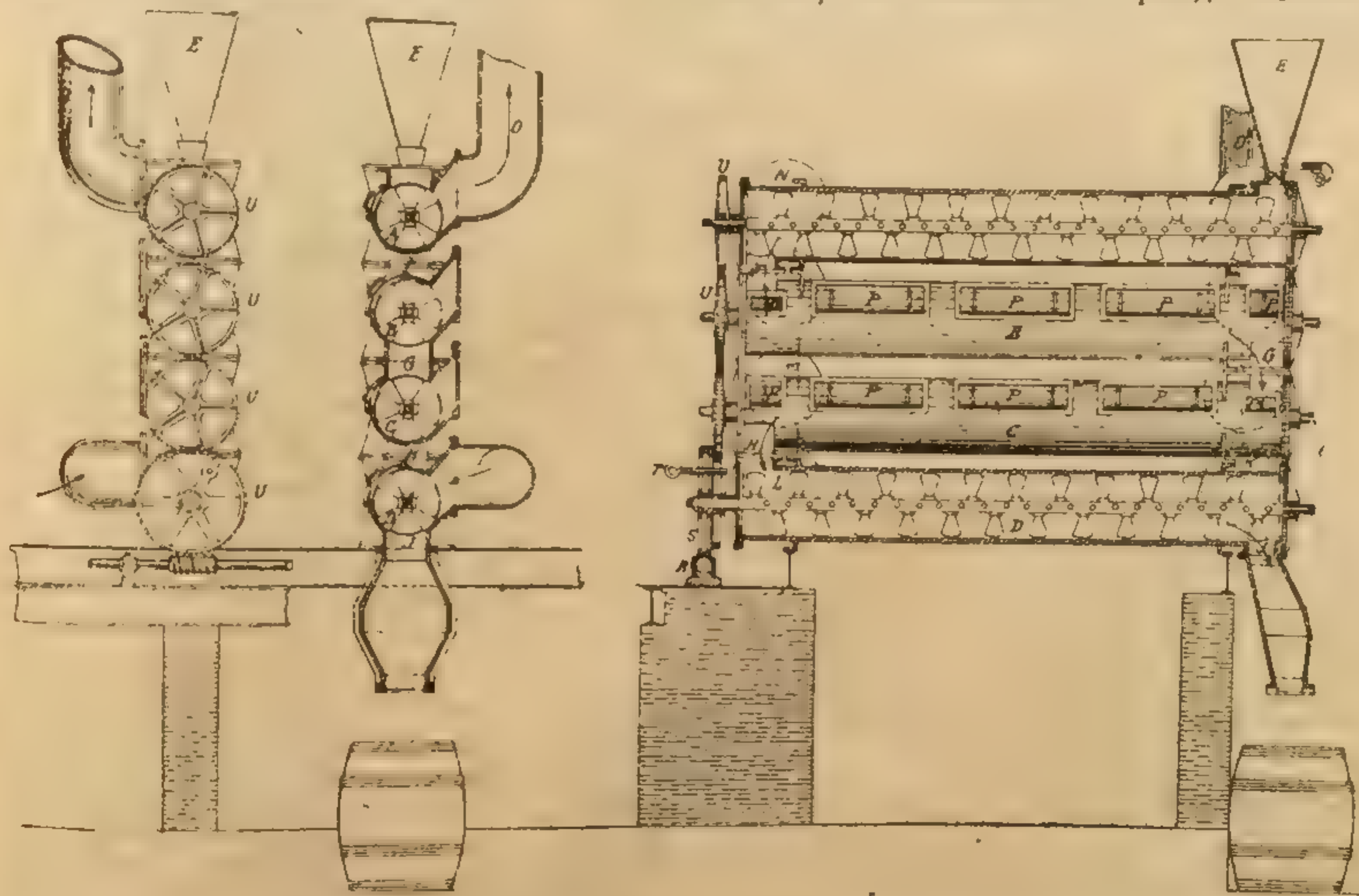


Рис. 64. Схема аппарата Газенклевера для производства хлорной извести.

места, уменьшают потребность в обслуживающей рабочей силе и, наконец, более удовлетворяют требованиям гигиены производства.

Однако, конструкцию этих аппаратов нельзя признать рациональной.

1) В аппарате Газенклевера реакция происходит в сравнительно узких цилиндрах, имеющих незначительную поверхность и вмещающих очень небольшой объем газов. Через небольшую поверхность наружных стенок аппарата отводится лишь очень незначительная часть теплоты реакции и для того, чтобы теплота реакции не преззошла определенных пределов, приходится, как о том уже было сказано, работать на очень разбавленном хлоре.

2) Известь, поглотившая определенное количество хлора, отдает часть химически связанной воды, а сама делается вязкой и клейкой, пристает к мешалке, которая из-за этого останавливается. Аппарат приходится через короткие промежутки времени останавливать для чистки, чтобы избежать полной закупорки его.



3) Аппараты поглощают большое количество электрической энергии на приведение в движение горизонтальных мешалок.

Аппарат Бакмана (145 — 147). Этот аппарат, предложенный в 1917 г. начинает довольно широко укореняться в промышленности хлорной извести,

В нем полностью устранены вышеуказанные недостатки аппараты Газенклевера.

В основе конструкции аппарата Бакмана лежит проверенное на опыте положение, что для каждой фазы хлорирования гашеной извести существует своя наиболее выгодная температура реакции, обеспечивающая максимальную скорость реакции и не вызывающая вместе с тем разложения хлорной извести.

В верхних частях аппарата, где свежепроводимая хлорная известь вступает в реакцию с уже разбавленным хлором, можно держать температуру от 30 до 50°, в то время как в нижней части, где уже прохлорированная гашеная известь вступает в реакцию с концентрированным хлором, температура не должна подыматься выше 15 — 25°.

Установка Бакмана показана на рис. 65 — в вертикальном разрезе; на рис. 66 — изображен поперечный разрез установки из 4 аппаратов и на рис. 67 — план верхней части установки Бакмана.

Аппарат Бакмана напоминает своим устройством механические печи Герресгоффа для обжига серного колчедана. Он представляет собой восьми-

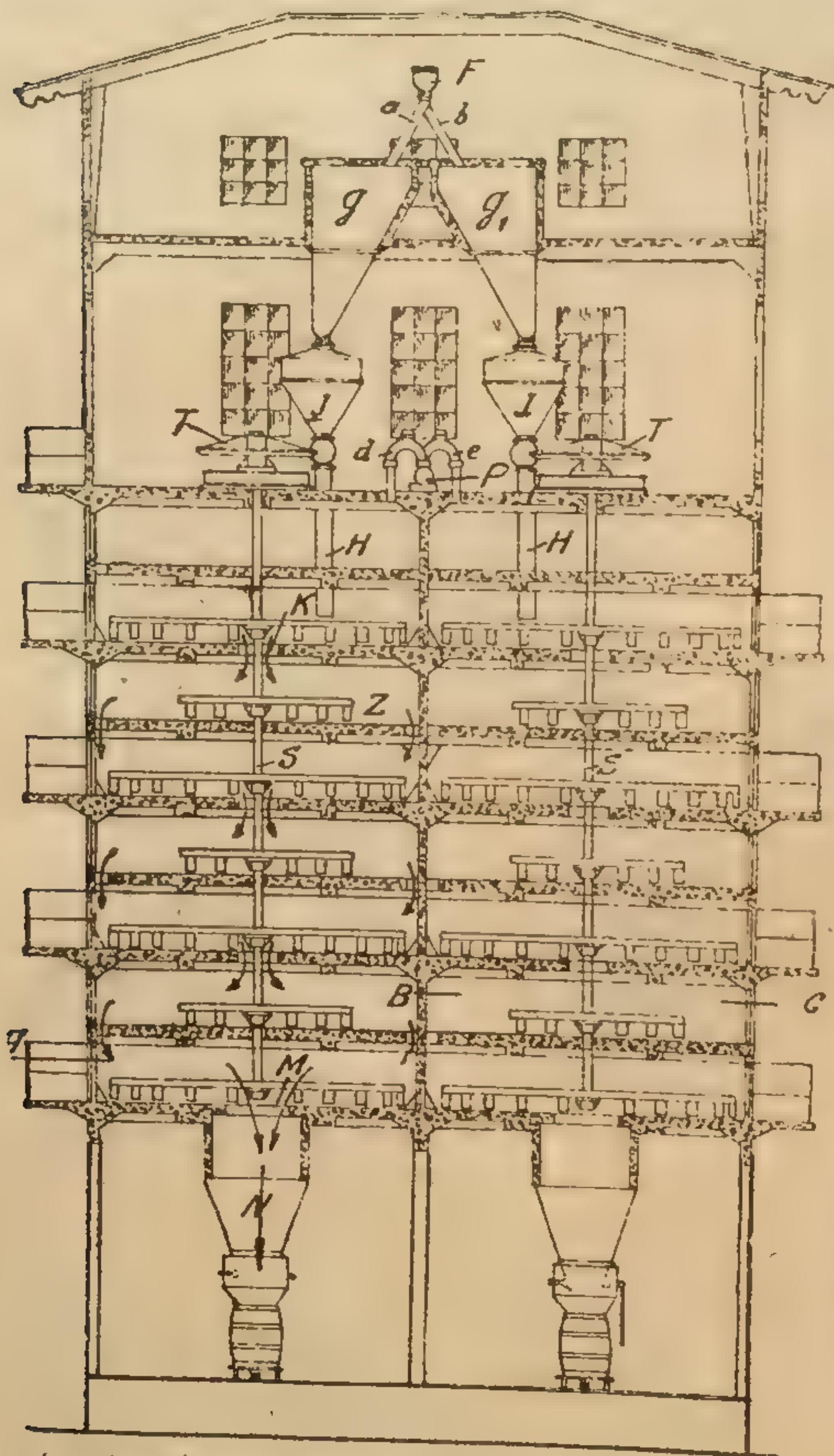


Рис. 65. Вертикальный разрез установки Бакмана для производства хлорной извести.

гранную железобетонную башню со многими этажами. С внутренней стороны башня покрыта асфальтовым составом для предохранения железобетона от действия хлора.

Гашеная известь подается элеватором E на верх аппарата в шнек F, откуда по двум желобам a и b поступает в бункера g и g1, вмещающие



16 часовой запас гашеной извести. Из этих бункеров она поступает в малые бункера *J*, откуда по вертикальной трубе *H* поступает на первый свод камеры, где передвигается гребками от периферии к центру. У центра известь сваливается через окно *K* на вторую полку, где гребками передвигается от центра к периферии и сваливается через кольцевую щель на нижележащую третью полку и т. д. Готовый продукт через отверстие *M* сваливается в бункер *N*, из которого периодически выгружается в бочки. Бункер вмещает 16-часовую продукцию хлорной извести, благодаря чему выгрузка ее в бочки может происходить лишь в одну, напр. дневную, смену.

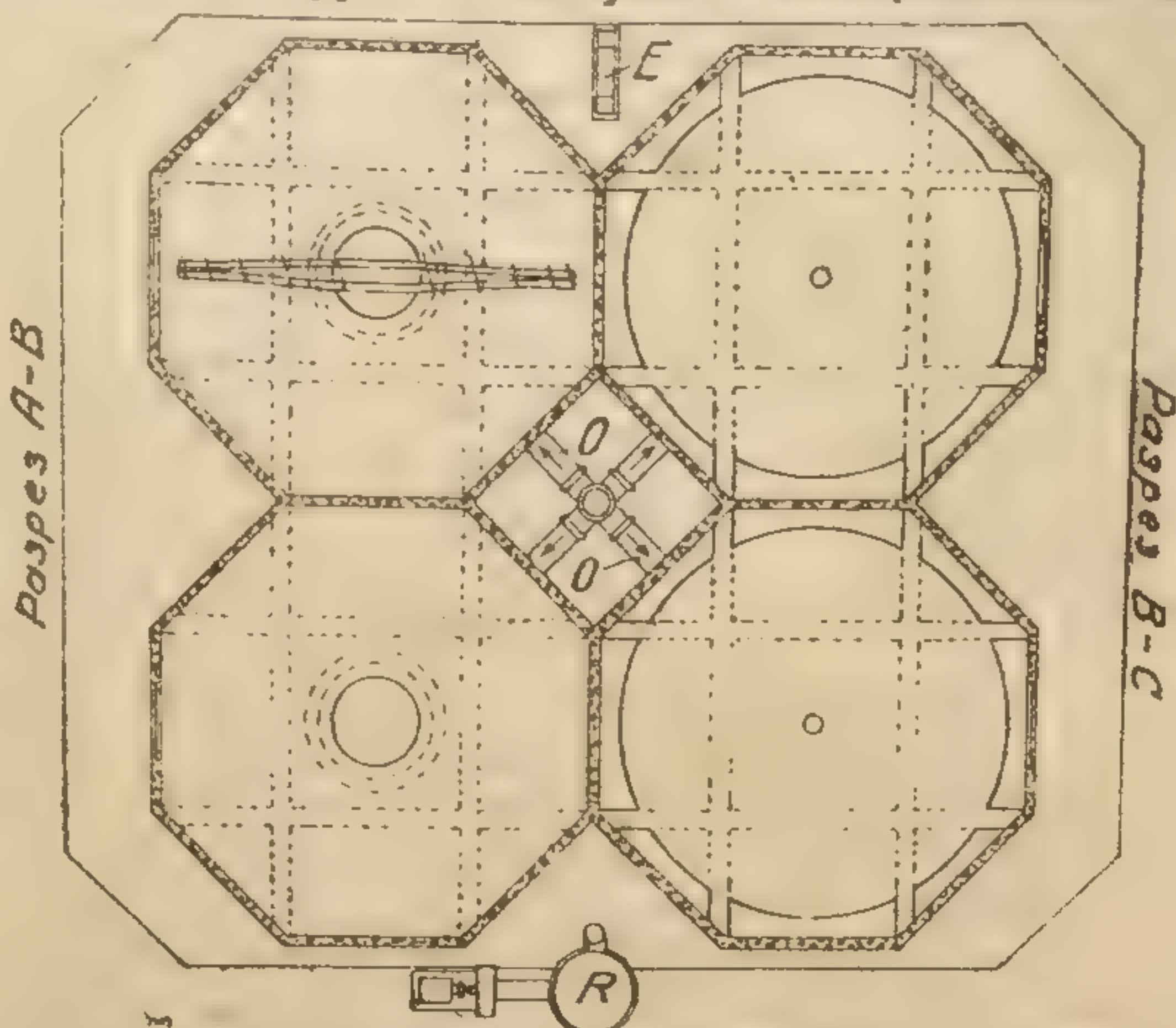


Рис. 65. Поперечный разрез установки из 4 аппаратов Бакмана.

Хлор поступает снизу через трубы *O—O* и движется в направлении обратном движению извести. Отработанные газы, которые содержат следы хлора или совершенно не содержат его, выходят через керамиковые трубы *d* и *e* в сборный коллектор *P*, из которого поступают в башенку *R*, где следы хлора поглощаются известковым молоком. В центре каждой камеры находится чугунный вал *S*, приводимый в движение при помощи привода *T*. Вал делает от 4 до 6 оборотов в час. Регулирование числа оборотов достигается ступенчатыми шкивами или же, — при применении моторов постоянного тока — реостатом.

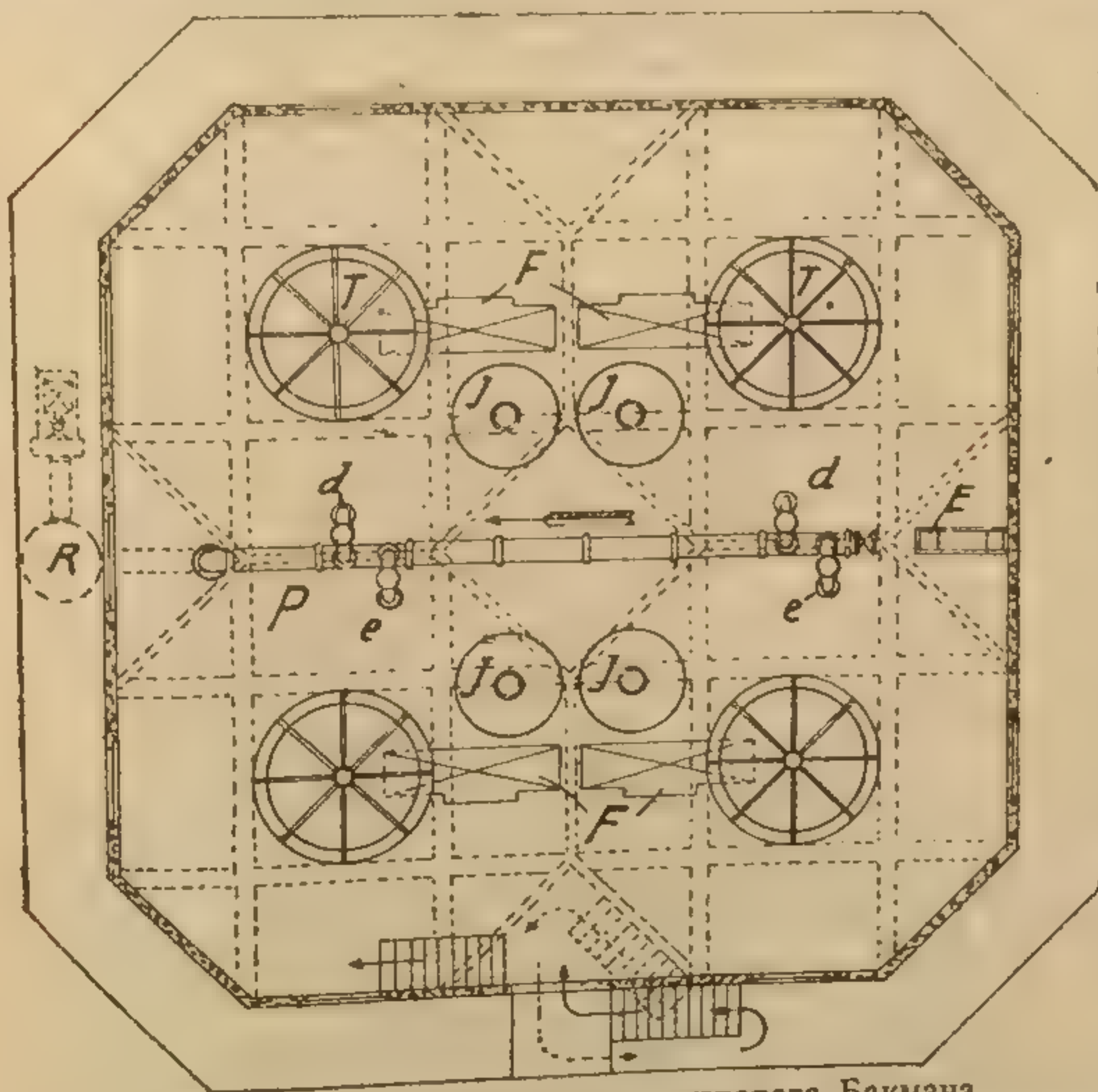


Рис. 67. План верхней части аппарата Бакмана.

Валы и гребки покрываются особой мастикой, препятствующей разрушительному действию хлора. В нижних 6 этажах аппарата вделаны железные змеевики *Z*, по которым циркулирует вода для понижения температуры внутри камер. Сбоку в каждой камере имеются отверстия, которые закрываются кар-



тоном. Это делается на случай взрывов, которые могут произойти вследствие содержания в хлоре водорода. В случае взрыва картон вылетает, и камеры остаются неповрежденными. Кроме того каждый этаж снабжен смотровым стеклом, термометром и манометром. Наружный вид установки Бакмана показан на рис. 68.

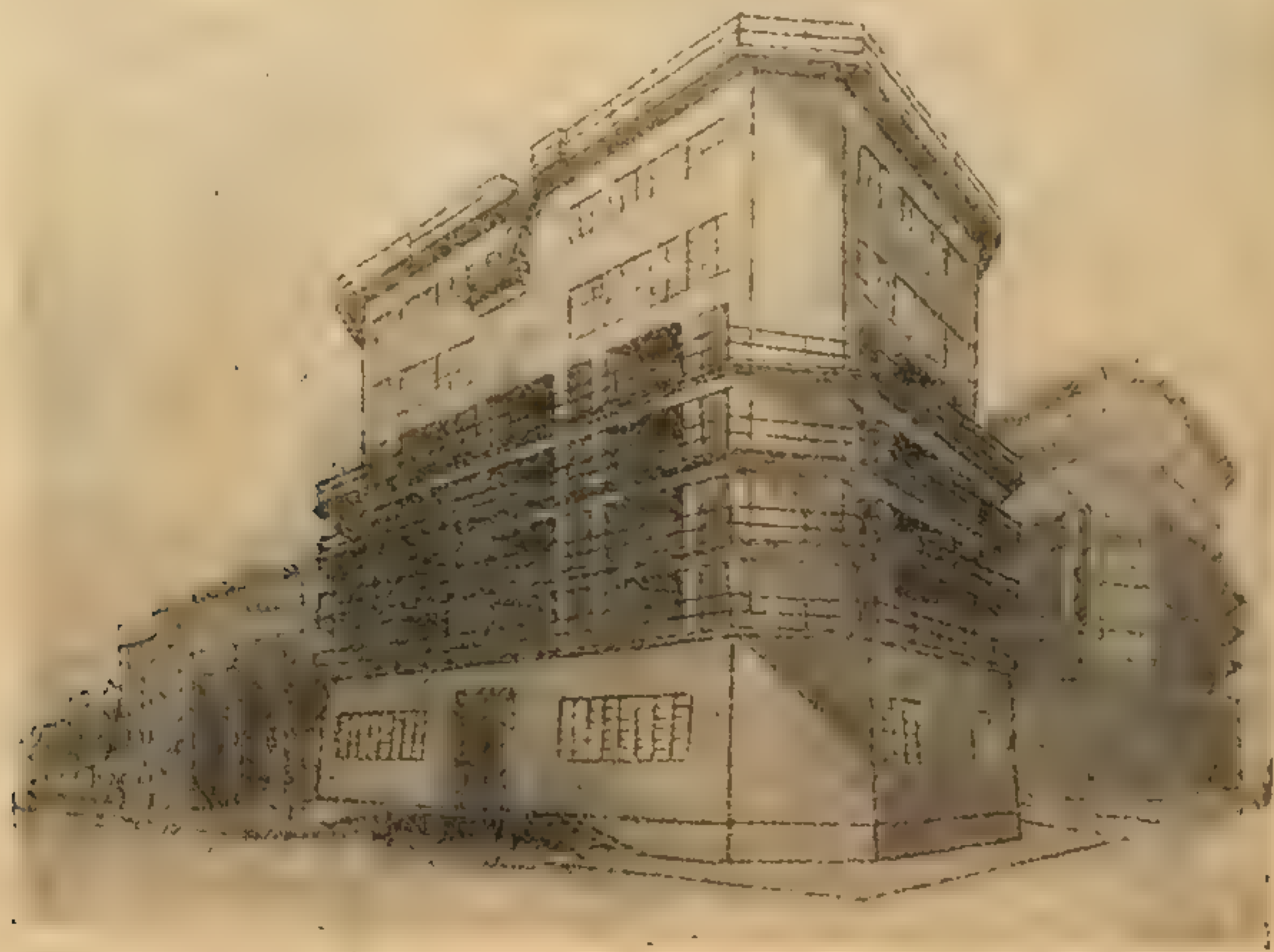


Рис. 68. Наружный вид установки Бакмана.

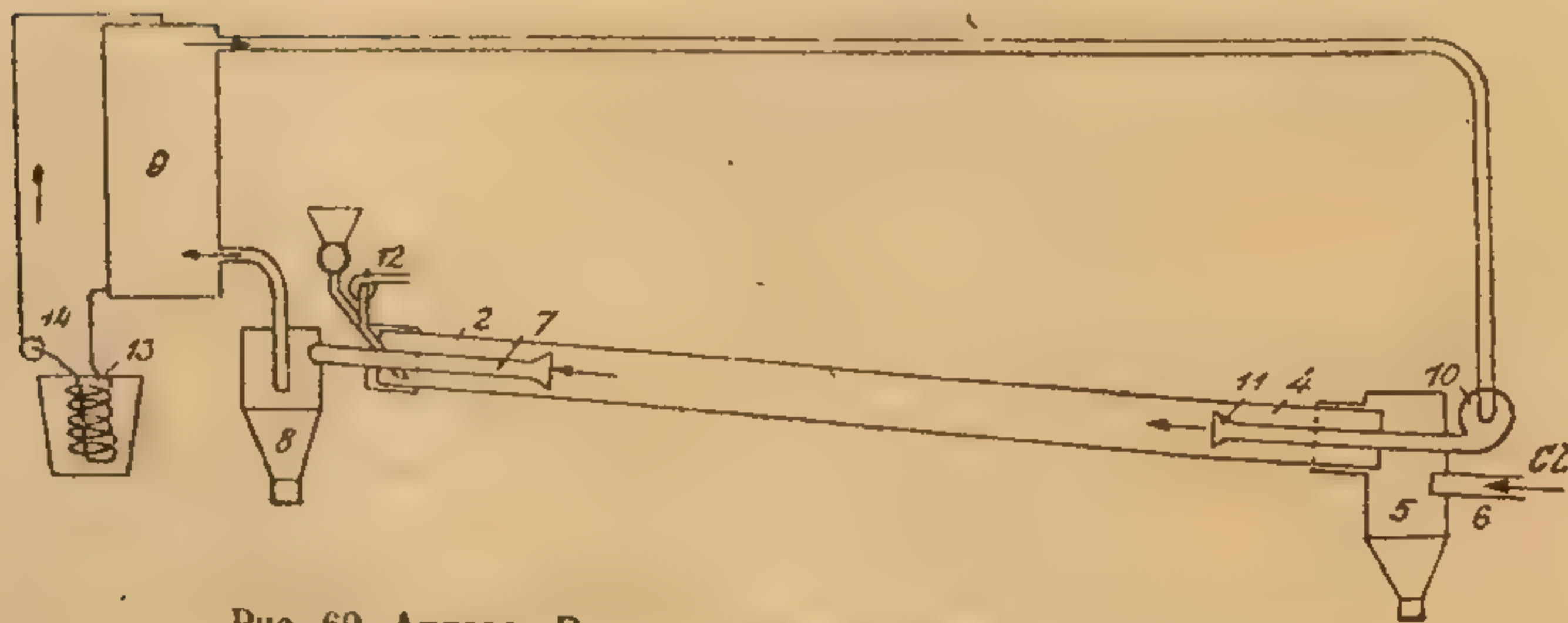


Рис. 69. Аппарат Рудге для производства хлорной извести.

Установка для суточной производительности в 8—10 тонн требует одного рабочего на смену.

Производство совершенно автоматически. Нужно только заполнять бункера сверху и освобождать аппарат снизу.

Производственный контроль достигается наблюдением за температурой во всех этажах аппарата.

Если температура в верхних этажах подымается слишком высоко, то это указывает на необходимость добавления гашеной извести. Если температура



в верхних этажах падает и подымается в двух нижних, то это указывает на недостаток хлора.

Установка Бакмана обладает большими преимуществами перед установкой Газенклевера:

она занимает в два раза меньшую площадь при той же производительности (100 кв. м при производительности 14 тонн в сутки),

благодаря вертикальному положению мешалки расход электроэнергии на вращение мешалки уменьшается в 4 раза,

аппараты, благодаря большим помещениям для хлора, работают одинаково успешно как на газе, содержащем 10 — 15% хлора, так и на газе высокой концентрации — до 96% хлора.

Аппарат Рудге. Этот аппарат предложен еще позднее аппарата Бакмана и в настоящее время работает на некоторых предприятиях Англии, Франции и САСШ.

Об устройстве его имеются в литературе лишь краткие сведения.

Схема аппарата изображена на рис. 69.

По вращающемуся наклонному барабану 2 — 4 движется гашеная известь навстречу поступающему у 6 — хлору. Готовая хлорная известь падает в бункер 5. Теплота реакции отнимается путем разбавления хлора охлажденными отходящими газами. Для этой цели отходящие газы, после осаждения пыли в сосуде 8, проходят через непрерывно охлаждаемую холодной водой, при помощи приспособлений 13 и 14, башню 9. Экстаустером 10 по трубе 11 эти газы снова подаются в барабан.

### СВОЙСТВА ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ.

Хлорная известь представляет собой белый сухой порошок, иногда с примесью комков, пахнущий хлорноватистой кислотой.

Хорошая хлорная известь, поступающая в продажу, должна содержать 36 — 39% активного (белящего) хлора. Часто она содержит, однако, 34% и меньше.

По ОСТу 159 хлорная известь должна содержать активного хлора 35% (класс А) или 32% (класс Б).

Активным хлором называется свободный хлор, отщепляемый от хлорной извести при действии на нее кислот.

Количество активного хлора выражается в весовых процентах.

Определение активного хлора в хлорной извести производится по методу Пенот — титрованием мышьяковистой кислотой (151).

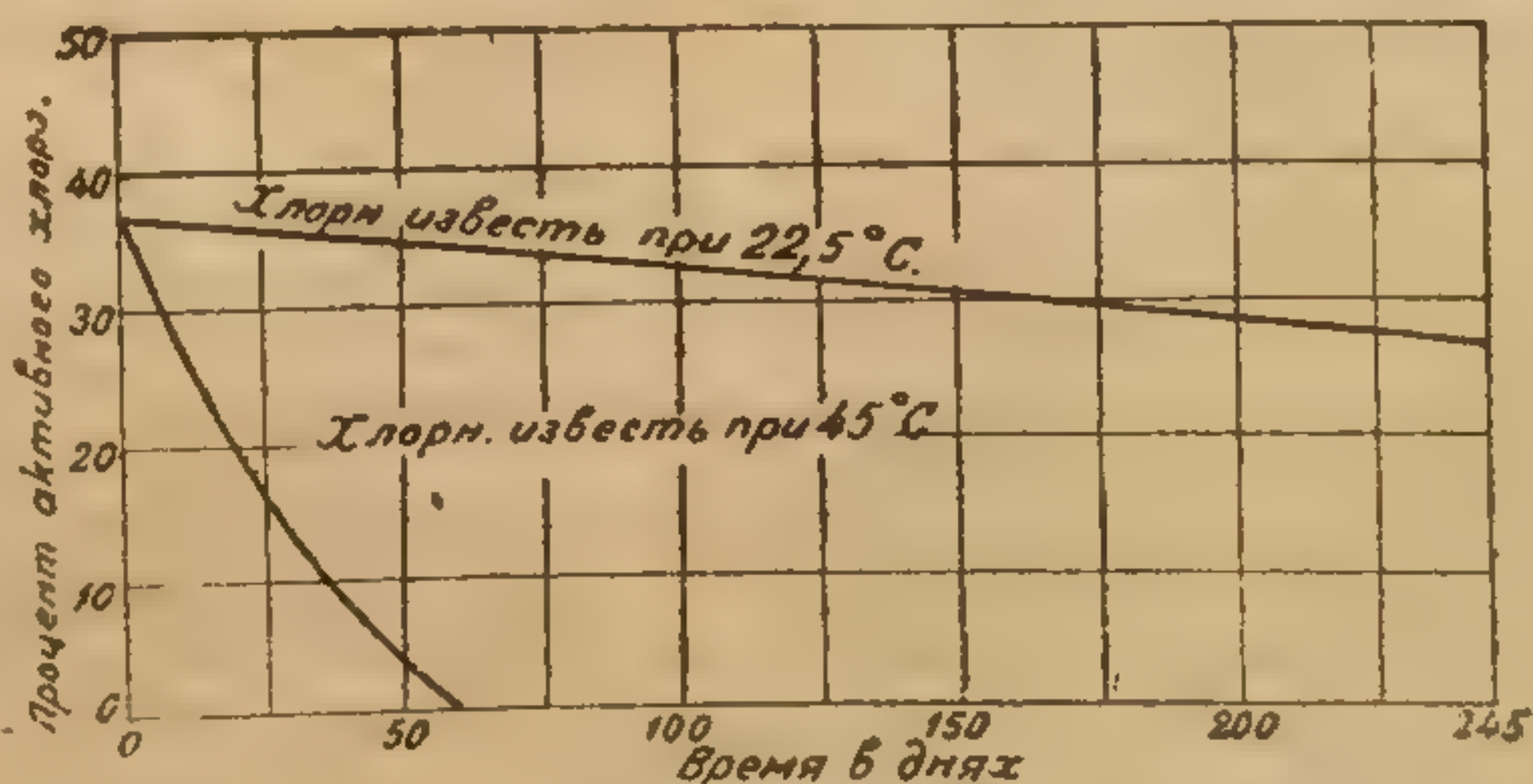


Рис. 70. Влияние температуры хранения хлорной извести на ее активность.

Во Франции количество активного хлора выражается в градусах Гей-Люссака. Градусы Гей-Люссака показывают, сколько литров хлора выделяется из 1 кг хлорной извести. Для перехода от градусов Гей-Люссака к весовым процентам достаточно умножить число градусов на коэффициент 0,3219.

Хлорная известь разлагается относительно быстро при лежании на воздухе вследствие поглощения из него влаги и углекислоты. При этом она делается тестообразной и растекающейся. Но даже при хранении в закрытых сосудах (бочках) активность хлорной извести постепенно уменьшается. При этом большое значение имеет температура хранения хлорной извести, как это



наглядно показано на рис. 79 (152). При плохом качестве хлорной извести, или плохой упаковке, потеря активности может быть гораздо более значительна. О влиянии на сохраняемость хлорной извести различных примесей указывалось уже выше. Особенно вредно большое содержание влажности в хлорной извести.

В Америке хлорная известь упаковывается в железных барабанах, в Европе же — в деревянных бочках.

Если деревянные бочки сделаны из ели, то внутренность их перед наполнением хлорной известью должна быть обрызгана известковым молоком во избежание действия смолы на хлорную известь.

Взрывы хлорной извести, могущие происходить с большим выделением тепла, хлора и кислорода, бывают, вообще говоря, довольно редко. Они должны быть приписаны действию на хлорную известь прямого солнечного света. Возможно также некоторое влияние органических легко хлорирующихся веществ, попадающих из смолы деревянных (особенно еловых) бочек.

### ВОЕННОЕ И МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТИ.

Как указывалось выше, хлорная известь имеет большое применение в военно-химическом деле для дегазации О. В. Кроме того она применяется

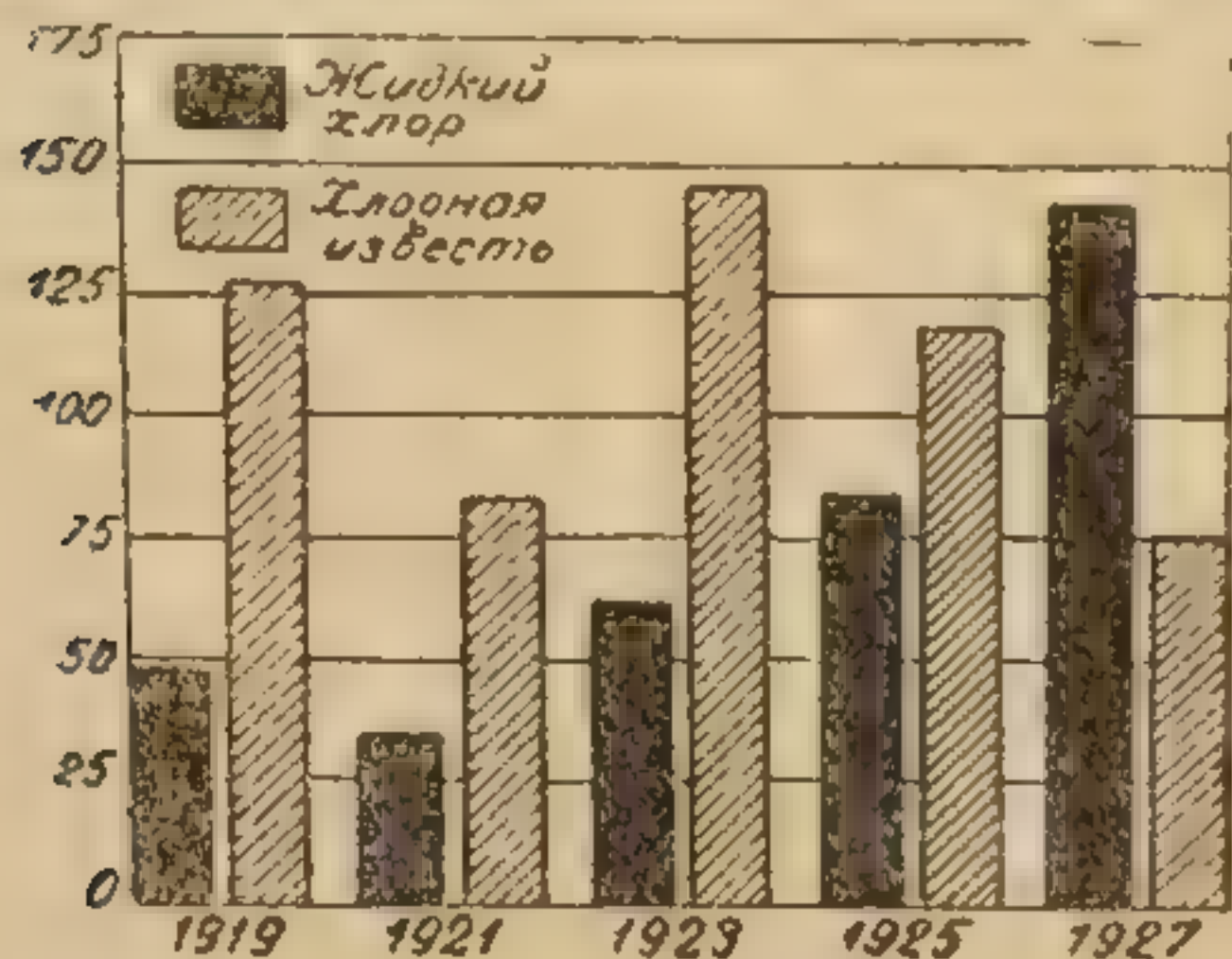


Рис. 71. Сравнительная диаграмма производства хлорной извести и жидкого хлора в САСШ.

в качестве хлорирующего средства при изготовлении одного из О. В. — хлорпикрина.

Главное мирное применение хлорная известь находит в качестве белящего средства в текстильной и бумажной промышленности.

Однако из этой области хлорная известь в САСШ за последние годы сильно вытесняется жидким хлором, благодаря чему там производство хлорной извести падает за счет увеличения производства жидкого хлора, как это видно из диаграммы, помещенной на рис. 71.

Несмотря на это, производство ее в Европе развивается. Это объясняется увеличением потребления хлорной извести в других областях (очистка ацетиленов, очистка

керосина и др.). Потребление хлорной извести для дезинфекционных целей в общем незначительно.

Из европейских стран в сильнейшей степени развивает промышленность хлорной извести Франция. Вывоз ее составлял в 1922 г. 2900 тонн, а в 1927 г. 11900 тонн. Англия вывозит также хлорную известь — главным образом в Персию. Промышленность хлорной извести в САСШ падает. В 1923 г. было изготовлено 147000 тонн, а в 1926 г. — едва 100000 тонн.

#### Высоко-процентная хлорная известь.

Недостатком хлорной извести, как аккумулятора активного хлора, является низкий процент содержания активного хлора и непостоянство этого процента. Это представляет особенное неудобство в области военно-химического применения хлорной извести, так как связано с необходимостью транспортировать в войсковых обозах большое количество балластного груза, что видно из таблицы 29.

ТАБЛИЦА 29.

Количество балласта при перевозке хлора, в виде хлорной извести.

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| Нетто . . . . .                     | 450 кг  |
| Тара . . . . .                      | 45 "    |
| Хлора (класс А) . . . . .           | 157,5 " |
| Балласта . . . . .                  | 337,5 " |
| Балласта на 1 тонну хлора . . . . . | 2 150 " |



Поэтому естественно делались и продолжают делаться попытки получить хлорную известь с более высокой активностью, т.е. приблизить ее по составу к чистому хлорноватистокислому кальцию. Главное затруднение, которое встречается при этом — это получение продукта с достаточной устойчивостью (чистый  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  малоустойчив).

Последнее время делалось большое количество различных предложений (153 — 158), при чем удалось достигнуть получения продуктов с 76,5% активного хлора (152, 159 — 161).

Продукты эти получают путем хлорирования известкового молока и выделения из него  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , образовавшегося в особых условиях, обеспечивающих отделение его от образующегося хлористого кальция и стабильность продукта.

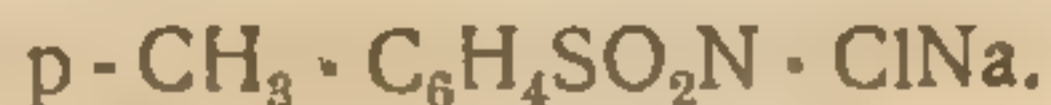
Подобные продукты выпущены в продажу I. G. Farbenindustrie, Aktiengesellschaft под названием „гипорит“, „капорит“ и „перхлорон“ или американский продукт под маркой „НТН“ (Mathieson Alkali Works).

### III. ХЛОРАМИН - Т (АКТИВИН) (162).

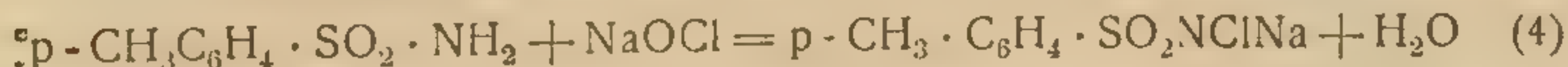
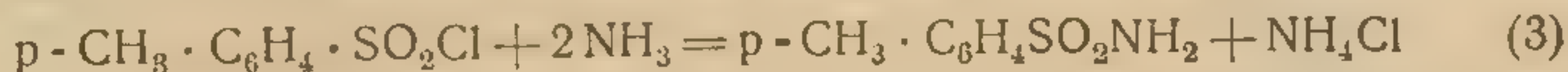
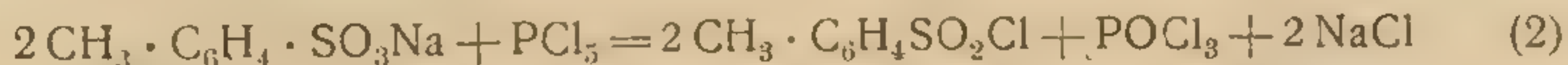
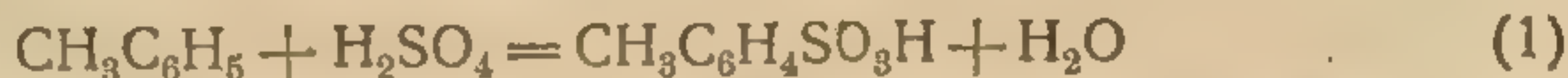
Другим аккумулятором хлора, выгодно отличающимся от хлорной извести отсутствием разъедающих свойств на животные и растительные ткани, а также удобством хранения, является хлорамин - т.

В виду его большой дороговизны он не мог быть предложен для нейтрализации О. В., но с успехом служил в конце мировой войны, по предложению Дакина, для дезинфекции ран и одежды, пораженных стойкими О. В.

В химическом отношении он представляет собой натриевую соль р-толуолсульфохлорамида:



Получение его может быть выражено следующими химическими уравнениями:



Первая стадия процесса (1) состоит в сульфировании толуола. Она производится при помощи серной кислоты, при чем процесс сульфирования должен быть напразден таким образом, чтобы получить наилучший выход р-толуолсульфоновой кислоты (163, 164).

250 объемных частей серной кислоты (уд. вес 1,84) нагреваются в котле с обратным холодильником и мешалкой до 10°. Затем вводится 250 объемных частей толуола, при чем нагревание и размешивание продолжают до тех пор, пока не закончится сульфирование; выход р-толуолсульфоновой кислоты составляет 75%; остальное представляет собой о- и m-производные. Для отделения р-толуолсульфоновой кислоты от изомеров к смеси прибавляют такое количество воды (45 объемных частей), чтобы образовалась 66%-ная серная кислота, в которой р-кислота растворима очень мало. Затем реакционную смесь охлаждают, при чем р-кислота быстро образует кристаллическую массу. Она отфильтровывается и в результате получается белая масса моногидрата р-толуолсульфоновой кислоты  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ .

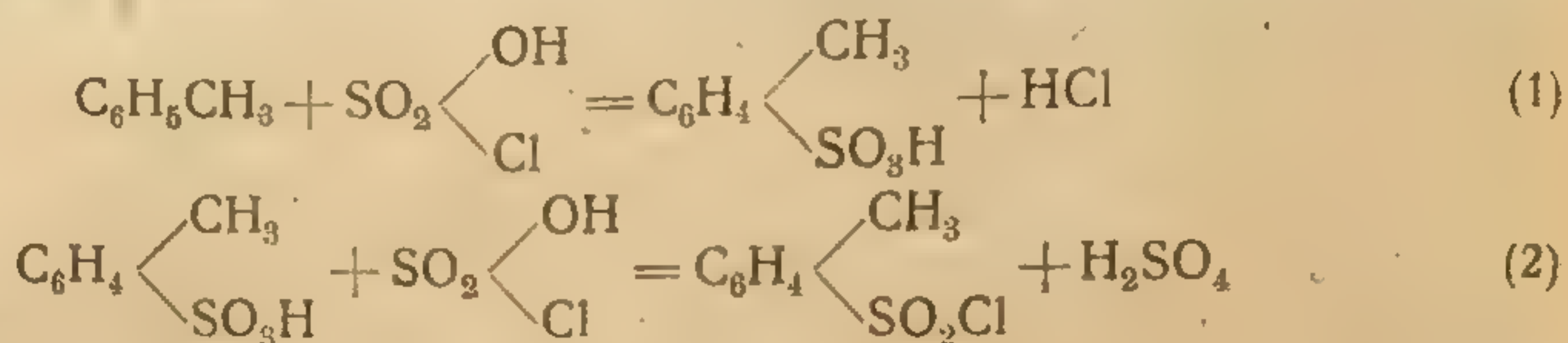
О- и m-кислоты могут быть извлечены из фильтрата путем нагревания его до 170° и отгонки перегретым паром при 200°.

Полученная р-толуолсульфоновая кислота содержит еще некоторое количество свободной серной кислоты. Для удаления ее кристаллическую массу растворяют в воде и прибавляют соответствующее количество углекислого кальция для превращения всей серной кислоты в сульфат кальция, после чего фильтруют. Кальциевую соль в фильтрате превращают в натриевую соль которая обрабатывается затем пятихлористым фосфором, согласно реакции (2)



На две части сухой натриевой соли берется одна часть пятихлористого фосфора. Реакция проводится при 100° и дает выход 96 — 99%. Образующаяся хлорокись фосфора удаляется при помощи перегонки в вакууме, при чем остается твердая масса р-толуолсульфохлорида, который отжимается от небольших количеств примесей о- и m-хлорида.

Указанные две операции можно соединить в одну, если действовать на толуол хлорсульфоновой кислотой (165, 166). Происходящая при этом реакция протекает в две стадии:



400 кг хлорсульфоновой кислоты охлаждают до 0° и при охлаждении и помешивании прибавляют к 100 кг толуола с такой скоростью, чтобы температура не превышала 5°. Когда вся кислота прибавлена, помешивание и охлаждение продолжают еще 12 часов. После этого смесь выливают на лед и начинается отделение трех изомерных сульфохлоридов в виде жидкости, в которой суспендировано небольшое количество р-соединения. Для удаления большей части р-соединения (т. пл. 67°) и небольшого количества m-соединения, которое образуется в ходе реакции, смесь подвергается охлаждению в течение 12 часов. По окончании этого срока большая часть р-толуолсульфохлорида отделяется в виде твердой массы, которая центрифугируется или фильтруется. В фильтрате остается о-соединение в смеси с некоторым количеством (не менее 15%) р-соединения.

Из 100 кг толуола получается 107 кг о-соединения и 71 кг твердого р-соединения.

Таким образом, приводимый метод дает худшие выходы р-соединения по сравнению с предыдущим, хотя и является значительно более простым и дешевым. Он безусловно выгоден, когда о-соединение идет на выработку сахарина.

Для приготовления р-сульфонамида по реакции (3) существует ряд методов (164, 167, 168).

Наиболее удобным является метод Inglis'a.

100 частей р-сульфохлорида смешиваются с 88 весовыми частями аммиака (уд. вес 0,88) в автоклаве при сильном размешивании. Реакция протекает с большим выделением тепла. Твердый р-сульфонамид отфильтровывается и промывается холодной водой; маточный раствор содержит некоторое количество m-амидосоединения. Выход р-соединения (т. пл. 137°) 94 — 97% в теории.

Для переработки р-сульфонамида на хлорамин-т по реакции (4) существует также несколько методов.

По одному из них (169) 1 молл. измельченного толуол-р-сульфонамида растворяется в холодном растворе, содержащем 1,2 молл. гипохлорита натрия. Затем раствор нагревается и к нему прибавляется 1½ объема насыщенного раствора поваренной соли. Хлорамин-т кристаллизуется с выходом 90%. Он промывается раствором поваренной соли и сушится при обыкновенной температуре.

По другому методу амид растворяется в теплом сильно щелочном растворе гипохлорита натрия (1,3 — 2 нормы) и большая часть хлорамина-т осаждается при охлаждении. Остаток может быть получен путем концентрации маточного раствора. Лучшими пропорциями исходных материалов являются — 1 молл. амида, 1,05 — 1,1 молл. гипохлорита-натрия и 1 молл. едкого натра.



Для очистки хлорамина-т он растворяется в двойном количестве горячей воды и быстро охлаждается. При этом получается почти совершенно чистый хлорамин-т.

Можно получать также хлорамин-т обработкой р-толуолсульфонамида хлорной известью (170).

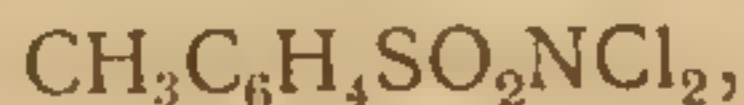
### Свойства хлорамина-т.

Хлорамин-т представляет собой белые кристаллические пластинки с легким хлорным запахом. Он растворим в 15 частях холодной воды, при чем раствор его нейтрален по отношению к фенолфталеину. Хлорамин-т очень хорошо растворим в горячей воде. Такой раствор можно кипятить, при чем хлорамин-т не обнаруживает никаких признаков разложения. При сушке в вакууме или на водяной бане кристаллы хлорамина-т теряют свою кристаллизационную воду, при чем форма их не меняется. При нагревании до 175—180° безводная соль сильно взрывает. Растворы хлорамина-т весьма устойчивы при хранении. Подобно гипохлоритам, хлорамин-т выделяет иод из растворов иодистого калия, выделяет хлор при действии крепкой соляной кислоты, обесцвечивает растворы индиго и т. д.

Хлорамин-т не действует на железо, алюминий, медь, олово, латунь, эмаль, глазурь и резину, а также на текстильное волокно.

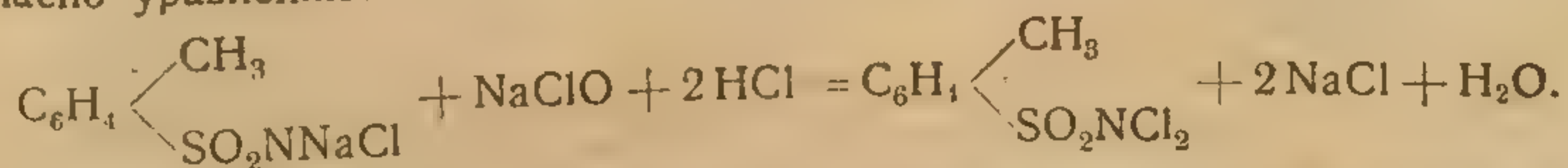
### ДИХЛОРАМИН-Т.

Это вещество, представляющее собой толуол-р-сульфондихлорамид:



было получено впервые в 1896 г. (170) путем пропускания хлора в раствор хлорамина-т в едком калии.

Он может быть получен также обработкой хлорамина-т вычисленным количеством 15% раствора гипохлорита натрия. Обработанный таким образом хлорамин-т подвергается действию вычисленного количества соляной кислоты при 0°, при чем образуется кристаллическая белая масса дихлорамина-т, согласно уравнению:



Для приготовления дихлорамина-т в больших количествах значительно дешевле следующий метод (171).

Толуол-р-сульфонамид растворяется в 10 частях раствора едкого натра (39° В). Раствор этот затем разбавляется 20 частями воды и в него пропускается хлор до образования белого объемистого осадка дихлорамина-т. Последний собирается на фильтре, промывается 5—8 частями воды и под конец 10%-ным спиртом, после чего сушится при температуре 55° в вакуум-сушилке.

### Свойства дихлорамина-т.

Дихлорамин-т имеет т. пл. 78—84°. Он растворим в холодном хлороформе и керосине. Хорошим растворителем для дихлорамина-т является „хлоркозан“, представляющий собой хлорированный при 120° до привеса в 50% парафин (т. пл. 50° или выше). Хлоркозан растворяет 8,5—10% дихлорамина-т. Такого рода раствор, равно как и раствор дихлорамина-т в хлорированном эвкалиптовом масле, служит для лечения ран (171, 172).



К аналогичным препаратам относится „галазон“, представляющий собой р-дихлорсульфамидобензойную кислоту (173):



#### IV. БРОМ. $\text{Br}_2$ (174 — 177). Молекулярный вес 159,84.

Значение брома в военно-химическом деле значительно меньше, чем хлора. Как самостоятельное О.В. он не может иметь значения, так как: 1) он значительно дороже хлора, 2) обладает меньшим токсикологическим действием, 3) не может сохраняться в стальных оболочках, так как даже в практически сухом состоянии действует на них, хотя и медленно, разъедающим образом.

Однако, бром имеет существенное значение в технологии О. В. как исходный материал для получения многих О.В.

Следует иметь в виду, что в О.В. лакриматорного действия замена хлора на бром, как правило, повышает это действие.

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ БРОМА.

Наибольшее количество брома находится в морской воде, где содержание его там колеблется в пределах от 0,001 до 0,007‰.

По сравнению с громадным абсолютным количеством брома, содержащимся в морской воде, количество брома, содержащегося в многочисленных соленых озерах и соляных отложениях, относительно незначительно.

Самым значительным месторождением брома обладает Германия; германские залежи близ Страсфурта образовались испарением морской воды. Бромистые соли находятся в смеси с другими солями, но преимущественно обнаруживаются в виде бромистого карналита.

Если среднее содержание брома в германском карналите принять за 2‰, то при величине карналитных залежей в 60 000 000 тонн это составит 120 000 000 тонн брома.

Солевые отложения юга Франции содержат до 2½‰ брома в сухом остатке. Во французской колонии Тунисе маточный раствор озера Себка-Эль-Мала содержит в одном кубическом метре 2 кг брома. За последние годы во Франции приступлено к производству брома из маточных растворов при производстве калия из сильвинита на Эльзасских калиевых копях. Сильвинит этих копей содержит до 0,5‰ брома.

Польша владеет небольшим карналитовым месторождением близ Калуша с тем же относительным содержанием брома, как и в германских карналитах. Новые залежи близ Иноврацлава, Горы, Ивапно недостаточно обследованы и абсолютное содержание в них брома не определено.

СССР в отношении месторождений брома еще недостаточно обследован, хотя известно, что у нас находится большое количество бромсодержащих источников. Маточные рассолы Сакского озера (в Крыму близ Евпатории) содержат в зависимости от концентрации от 1,5 до 4,5 кг брома в куб. м. Не подлежит сомнению также, что нефтяные озера содержат также большие количества брома (до 1 кг в куб. м). Громадные Баскунчакское и Эльтонское озера богаты бромом, но в этом отношении мало исследованы.

Абсолютное содержание брома в карналитах и сильвинитах Соликамска, Усть-Сысольска и Березников пока установить трудно, так как изыскания еще не закончены. Предварительные цифры, относящиеся лишь к карналиту, говорят о миллионах тонн брома.

#### ДОБЫЧА БРОМА.

В прежние времена бром добывали исключительно из морских растений. Этот метод в настоящее время является нерентабельным и с начала текущего столетия совершенно оставлен.

Ныне существуют два источника производственного получения брома.

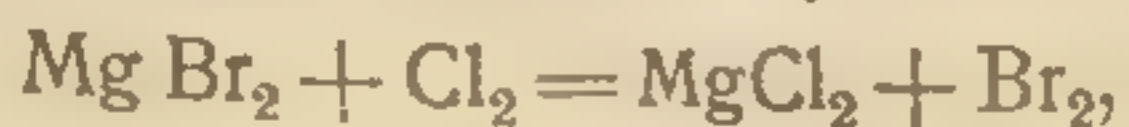
1) залежи, образовавшиеся испарением морской воды (калийные залежи),

2) концентрированные солевые растворы, получающиеся при искусственном или естественном испарении преимущественно из морской воды.

Для извлечения брома из подобного рода рассола ранее пользовались аппаратами Адольфа Франка, уступившими затем место аппаратам „Vereinig-



ten Chemischen Fabriken" (178), которые кое где еще и теперь находятся в работе. Эти аппараты основаны, подобно современным аппаратам, на вытеснении брома из магниевых солей хлором по реакции:



но имеют ряд существенных конструктивных недостатков.

В настоящее время для добычи брома повсеместно (в том числе и в СССР), применяется способ Кубиершского (179), основанный с химической стороны на приведенных уже реакциях и дающий по сравнению со старыми методами 20 % экономии хлора и 30% экономии пара.

Схема установки дана на рис. 72.

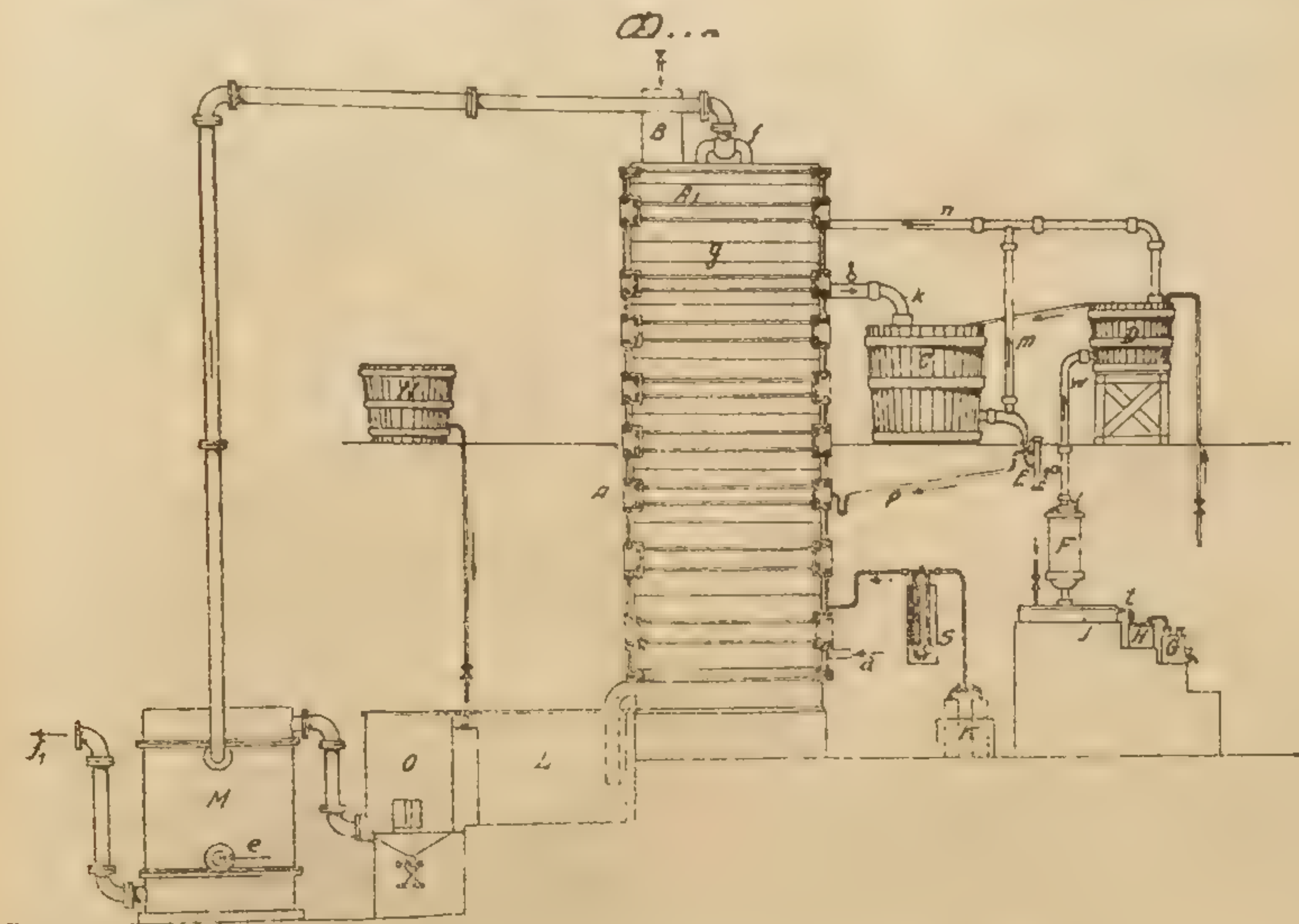


Рис. 72. Установка Кубиершского для производства брома.

Установка состоит из колонны *A* с насадкой *A*<sub>1</sub> и башенкой *B*, конструируемой из гранита или лавы вольвик, холодильника *C*, сепаратора *E*, рафинаторной башни *F*, холодильника *D*, сборника *G*, железного горшка *L*, нейтрализатора *O* и теплообменника *M*.

Подогретый до 80° щелок поступает у *f* в верхнюю часть башни *A*<sub>1</sub> и проходит через пластину *g* с шамотной обкладкой, сконструированную таким образом, что она пропускает в башню только щелок.

Башня *A* состоит целиком или частично из камер (см. рис. 73), снабженных пластинами *a* и гончарными трубами *b*. Каждое поперечное днище башни *d* имеет большое количество отверстий *c*, прикрытых капсулами *e*, что позволяет только щелоку проходить через это днище.

Направляющийся вниз щелок встречает поступающий из хлорного балона *K* ток хлора, предварительно проходящий через реометр *S* и поступающий из *a* пар.

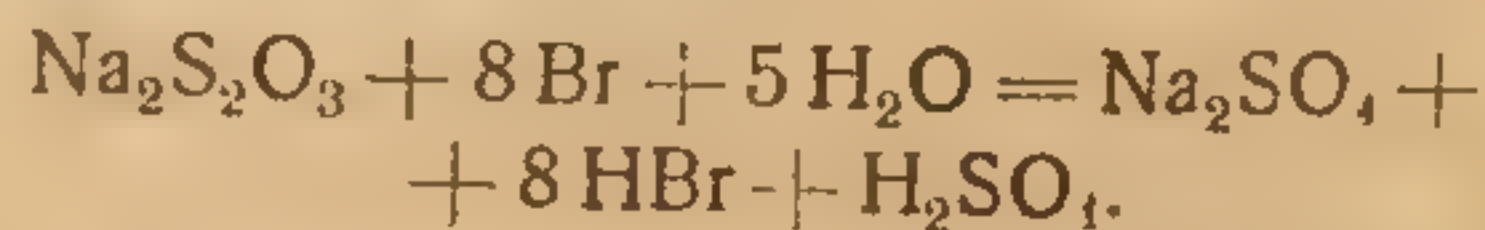


Освобожденный хлором бром в виде паров вместе с водяными парами поднимается вверх по широкой трубке *b*, затем в каждой камере падает вниз и, пройдя через стекающий дождем через перекрытые капсулами *e* отверстия с щелок, внизу поступает вновь в трубку *b*.

В противоположность обычным перегонным колоннам тяжелые пары брома не должны здесь постоянно двигаться в восходящем направлении вместе с легкими водяными парами; напротив, пары брома могут следовать в камерах естественному падению вследствие своей тяжести и легче отделяться от водяного пара, так что с парами брома увлекается лишь немного водяного пара.

Вследствие этого колонна работает равномерно и надежно, если в трубках *b* сопротивление незначительно.

Таким путем щелок почти полностью (на 90 — 95%) освобождается от брома. Обезбромленный щелок, который еще содержит немного свободного брома и очень незначительное количество свободной соляной кислоты, поступает в горшок *L*, наполненный железными опилками. Чтобы связать последние остатки галоида, из *N* поступает сюда равномерная струя гипосульфита натрия. Это приводит к связыванию брома по реакции:



Однако, наряду со связыванием галоида повышается кислотность щелока. Поэтому он пропускается еще через горшок *O*, наполненный крупными кусками магнезита или известняка, чем достигается полная нейтрализация щелока. Нейтрализованный щелок поступает в теплообменник *M* и подогревает поступающие через *e* свежие порции щелока до 80°, после чего вытекает из *f*.

У *C* через гончарную трубу *k* выходит почти чистый бром, лишь с небольшим содержанием хлора и водяных паров. В трубу *k* вставлен термометр. Приток

водяного пара производится таким образом, что термометр показывает 80°С. В холодильнике *C* пары брома конденсируются. Небольшое количество несконденсировавшихся паров поступает через *m* и *n* в насадку *A*<sub>1</sub>, чтобы там отдать хлор и бром свежим порциям щелока. Так как насадочная башня нагрета до 80° и возможность того, что отходящие газы будут содержать еще некоторое количество хлора и брома, не является совершенно исключенной, то имеется дополнительная башенка *B*, устроенная аналогично главной башне, в которую поступает холодный щелок из отдельного бассейна. Таким образом, из *B* могут выделяться лишь газы совершенно свободные от галоидов.

В сепараторе *E* собирается бром (внизу) и кислая вода (наверху). Вода эта стекает автоматически через трубу *P* обратно в башню *A*. Сырой же бром поступает через трубу *r* в рафинаторную колонну *F*. Здесь он подогревается для полного удаления паров хлора. Для удержания увлеченных при

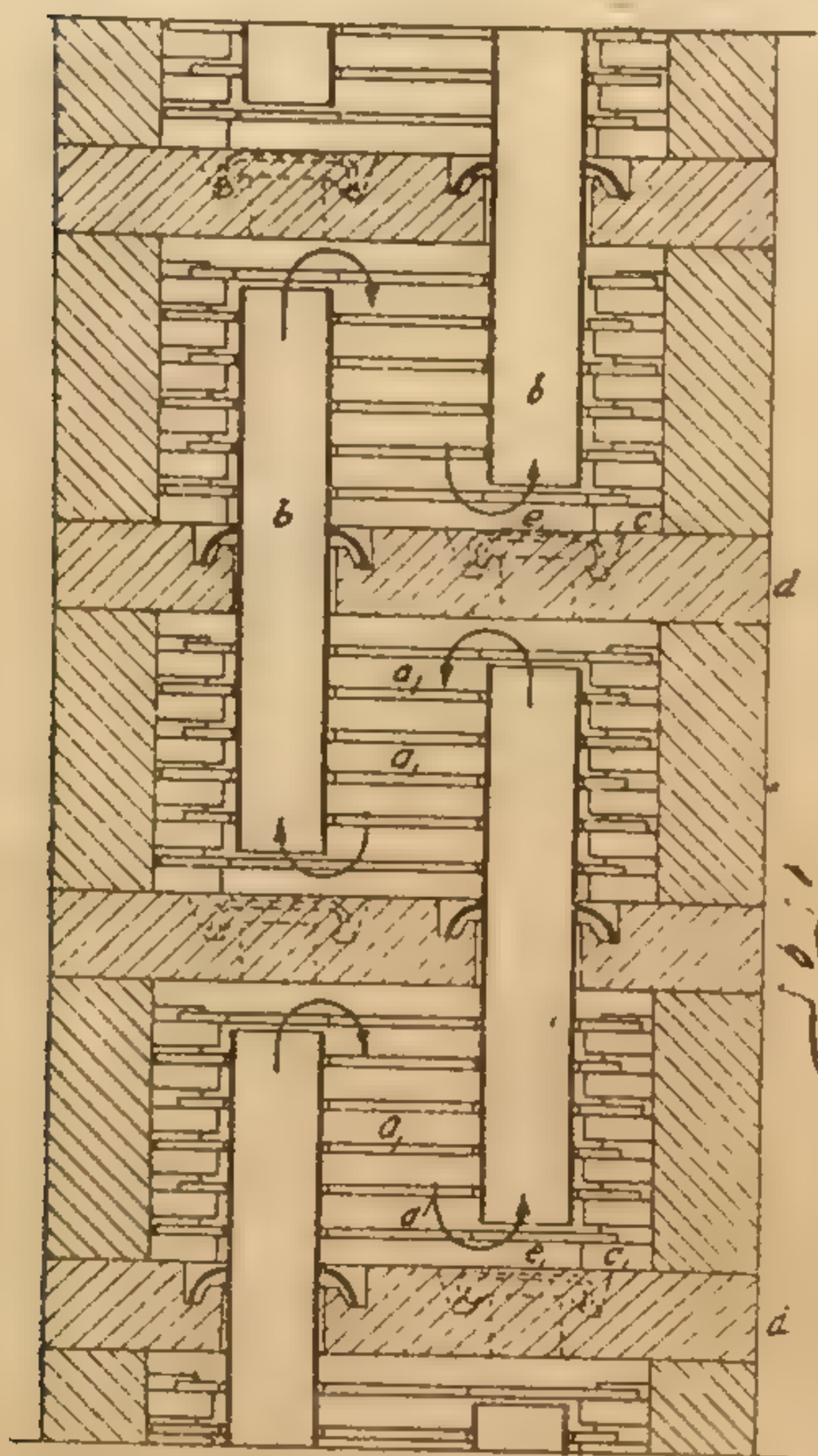
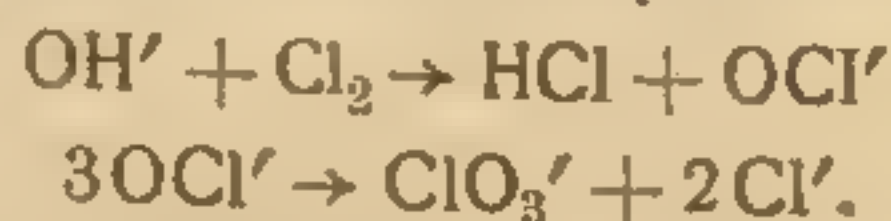


Рис. 73. Продольный разрез колонны Кубиершского.



этом паров брома отходящие газы пропускаются через холодильник *D*, после чего чистый хлор по трубе *n* поступает обратно в колонну *A*.

Следует заметить, что теоретически на получение 1 тонны брома должно расходоваться 0,44 тонны хлора. В действительности же на Сакском заводе расходуется двойное количество хлора. Причина этого заключается в том, что, помимо вышеуказанной реакции вытеснения брома хлором, в колонне идет еще ряд побочных реакций, главной из которых является реакция хлора со щелочами рассола:



Опыт показал, что расход хлора может быть значительно уменьшен, если прибегнуть к нейтрализации щелока серной кислотой (180, 181).

Неоднократно делались попытки получения брома электролитическим путем (182). Преимущество электролитического метода — в чистоте получаемого продукта, а недостатки — в необходимости работать с высоко концентрированными растворами, так как в противном случае потери тока были бы слишком велики, а также в осаждении магния на электродах, что уменьшает их эффективность.

Полезное использование тока достигает всего лишь 45—50%. Необходимое напряжение 3—3,5 вольт. Оптимальная температура электролиза около 60°.

Метод этот некоторое время применялся в Германии, но затем был оставлен.

Бром поступает в продажу в виде двух основных сортов — рафинированный — с содержанием хлора не более 0,3% и химически чистый — вполне свободный от хлора.

Бром должен храниться в бутылках синего стекла с притертой пробкой. В таких бутылках он выпускается из завода. Емкость бутылей  $3\frac{3}{4}$  кг. Бутыли упаковываются по 4 шт. в специальные ящики с 4 отделениями. В качестве упаковочного материала служит кизельгур и зола.

### СВОЙСТВА БРОМА.

Бром — легко подвижная жидкость, красно-бурого цвета, с точкой кипения 58,7° и температурой замерзания — 7,3°. Плотность паров — 5,7. Удельный вес при различных температурах выражается формулой

$$D_t = 3,187 (1 - 0,001086 t),$$

Теплота испарения при температуре кипения 45,6 калорий на 1 кг. Удельная теплота жидкого брома — 0,1071.

С водой бром образует нестойкое соединение  $\text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

1 литр воды растворяет при температуре  $t^\circ$  —  $g$  брома

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |     |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|
| $t^\circ$ . . . | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90  | 100 |
| $g$ . . .       | 41,5 | 37,5 | 35,3 | 34,0 | 34,5 | 35,3 | 28,3 | 19,3 | 11,3 | 5,0 | 0,0 |

Кроме воды, бром легко растворим в алкоголе, эфире, хлороформе и сероуглероде.

Упругость паров брома  $p$  в мм ртутн при температуре  $t^\circ$

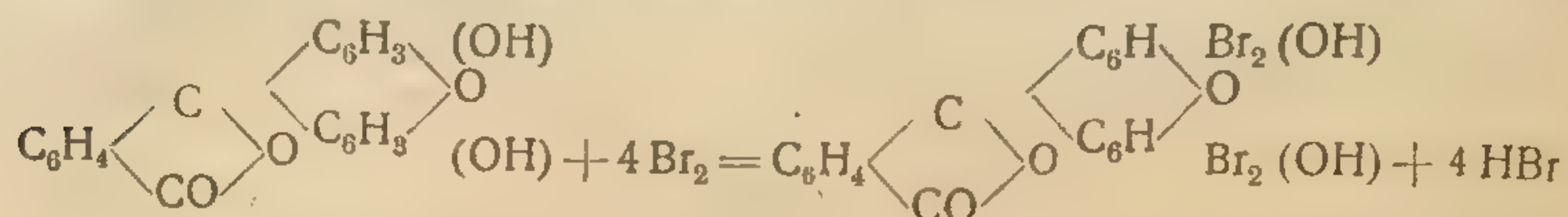
|                 |        |        |        |       |       |     |
|-----------------|--------|--------|--------|-------|-------|-----|
| $t^\circ$ . . . | — 6,39 | — 0,85 | 20,96  | 32,70 | 41,85 | 59  |
| $p$ . . .       | 47,05  | 63,2   | 181,25 | 293,4 | 418,6 | 760 |

Бром химически очень активен и по своим химическим свойствам и реакциям является близким аналогом хлора.



Из химических реакций брома отметим здесь лишь одну, нашедшую себе применение в военно-химической практике.

Если на флуоресцин подействовать бромом, то получается красная краска — эозин (тетрабромфлуоресцин);



Так как хлор вытесняет бром из его соединений, то смесью флуоресцина с бромистыми солями пользуются в качестве индикатора на хлор.

### ВОЕННОЕ И МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ БРОМА И СТАТИСТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ПРОИЗВОДСТВЕ.

Области военного и мирного применения брома указаны в таблице 19.

Во время войны наибольшее количество брома добывалось в САСШ, которые являлись главным поставщиком брома Антанте для производства О. В. Выработка брома достигла в этот период рекордной цифры 800 000 кг в год. После заключения мира выработка брома сильно сократилась, упав в 1928 г. до 410 000 кг.

В настоящее время первое место по количеству вырабатываемого брома принадлежит Германии — 1360 тыс. кг в 1925 г. Германия является главным экспортером брома в другие страны. Во Франции производство брома в 1929 г. достигло 300 000 кг; она не только ныне полностью удовлетворяет свою потребность, которая ранее удовлетворялась ввозом из Германии, но ей представлена уже некоторая возможность вывоза. Италия выработала в 1928 г. 40 000 кг технического брома.

Россия до войны не имела собственного производства брома и все потребное количество брома импортировалось из Германии. Лишь во время войны под давлением военной необходимости французскими концессионерами был построен в Саках бромный завод с производительностью 170 000 кг в год, 60% мировой добычи брома идет на приготовление бромистых солей (бромистое железо, бромистый калий, натрий и аммоний).

25% — на производство органических красителей (эозин — краска для шерсти, эозин-шарлах, кайзеррот, сафрозин, метилэозин и др.).

15% — для различных других целей (аналитические лаборатории, производство бромистой камфоры, ксероформа, дибромэтилена и др.).

### § 31. Галоидозамещенные ароматические углеводороды.

Как известно, при действии галоидов на ароматические углеводороды можно в зависимости от условий реакции получить производные двух типов: замещенные в ядре, напр., бромтолуол  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_3$  и замещенные в боковой цепи, напр. — бромистый бензил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ .

Как сообщалось выше, в военно-химической практике имеют применение лишь последние, как обладающие наибольшими лакриматорными свойствами.

Исследованиями Бейльштейна (183) выяснено в каких условиях получают галоидопроизводные, замещенные в ядре, а в каких — в боковой цепи.

Введение галоидов в боковую цепь происходит при пропускании галоида в кипящий углеводород на свету (солнечном, или при искусственном освещении ультрафиолетовыми лучами) и в отсутствии переносителей галоида (напр.  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$  и т. д.).



Более поздние исследования (184) показали, что свет не является необходимым в этой реакции, важны лишь — температура и отсутствие переносителя.

Техника выполнения реакций галоидирования состоит в действии на углеводород газообразным или предварительно сжиженным хлором, жидким бромом или бромом в парообразном состоянии.

Количество пропускаемого галоида измеряется обычно путем наблюдения за весом подающего галогид сосуда (напр. балона с хлором).

Аппараты для галоидирования делаются из чугуна. Части, соприкасающиеся с выделяющимися галоидоводородами, делают свинцовыми. При пользовании солнечным светом для реакций, аппараты иногда делают стеклянные. Обычно пользуются светом кварцевых ламп, которые вделываются внутрь аппарата для галоидирования. Аппарат должен быть снабжен приспособлением для поддержания необходимой температуры (змеевик, рубашка и т. д.).

Большое внимание следует обращать на герметичность аппарата, что понятно, если принять в расчет токсичность галоидов.

После окончания реакции бывает необходимо удалить избыток галоида. Это может быть достигнуто продуванием воздуха или углекислоты, а иногда — прибавлением гипосульфита.

Выделяющийся во время процесса неиспользованный хлор отводится в известковое молоко. Отбросный хлористый водород обычно используется на производстве, чаще всего для получения химически чистой соляной кислоты или для получения хлорсульфоновой кислоты.

Контроль реакции галоидирования производится путем периодического определения удельного веса обрабатываемого продукта.

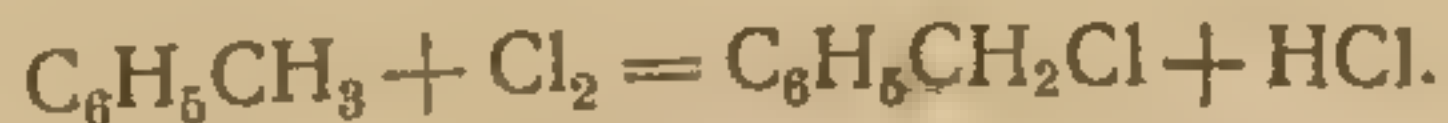
### ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛ $C_6H_5CH_2Cl$ . Молекулярный вес 126,5.

В минувшую войну хлористый бензил применялся некоторое время для снаряжения химических снарядов, но вскоре был оставлен.

Причина этого заключается в том, что хлористый бензил, как относительно весьма слабый лакриматор, не оправдывал траты на него толуола, необходимого во время войны в больших количествах для производства тротила (тринитротолуола).

В настоящее время хлористый бензил может иметь значение лишь как полупродукт для производства бромбензилцианида — одного из сильнейших лакриматоров.

Хлористый бензил получается по — указанному выше — пропусканием хлора в кипящий толуол (185 — 187):



Этот наиболее простой способ получения хлористого бензила применяется для получения этого вещества в производственных масштабах (188, 189).

Схема установки для производства хлористого бензила приведена на рис. 74.

Из хлорного балона 1, стоящего на весах 2, пускают ток хлора, измеряемый при помощи реометра 3, через осушитель с серной кислотой 4 по свинцовой трубе в реактор 5, снабженный стеклянным дефлегматором 7 и холодильником 8. В реактор загружается толуол, который не должен содержать следов железа и воды. Следы железа способствуют хлорированию толуола в ядре, а следы воды способствуют разрушению материала реактора,











пар по трубе 15. Стекланный дефлегматор 7 для ускорения реакции может освещаться светом прожектора. Хлорирование ведется с таким расчетом, чтобы прохлорировалось не более  $\frac{2}{3}$  загруженного толуола, так как в противном случае неизбежно образование полихлоридов. Выделяющийся при хлорировании хлористый водород поглощается в туриллах 9. Готовый продукт засасывается в монжу 10 через воздухопровод 14 и оттуда подается на перегонку в освинцованный куб 11, откуда отгоняется в приемники 12, из которых перегнанный продукт разливается по бутылкам 13.

Следует отметить, что для осушки хлористого бензила не может применяться хлористый кальций, так как прибавление плавленного хлористого кальция к хлористому бензилу ведет к осмолению продукта и выделению хлористого водорода.

Другой технический способ получения хлористого бензила (190) заключается в хлорировании толуола при помощи хлористого сульфурила.

Для этой цели смесь 200 частей толуола и 180 частей хлористого сульфурила нагревают до легкого кипения (температура  $103^{\circ}$ ) и продукт реакции перегоняют, при чем половина толуола остается неизменной, а другая половина превращается в хлористый бензил.

Для получения хлористого бензила можно применить также хлорирование толуола в парах (191).

Не лишен интереса также способ получения хлористого бензила действием дихлорметилового эфира на избыток бензола при температуре  $30^{\circ}$  в присутствии хлористого цинка (192) по реакции:



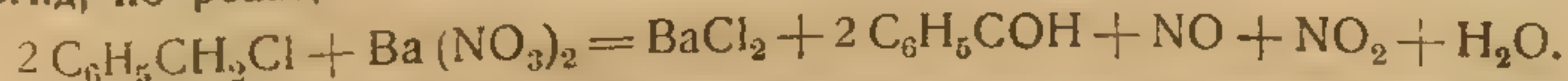
так как в этом случае получается хлористый бензил, совершенно лишенный полихлоридов.

Хлористый бензил хранится и транспортируется в стеклянной или глиняной посуде. Его можно также хранить и в железных бидонах, но в этом случае необходимо прибавить к хлористому бензилу до 20% кальцинированной соды.

Хлористый бензил — бесцветная жидкость с резким запахом. Он кипит при  $178^{\circ}\text{C}$  и затвердевает при очень низких температурах. Удельный вес его при  $15^{\circ}$  — 1,113. Пары хлористого бензила легко поглощаются активированным углем.

Хлористый бензил весьма стоек по отношению к воде, которой он разлагается лишь при долгом кипячении с образованием бензилового спирта  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{OH})$ .

При действии слабых окислителей на хлористый бензил, например, азотно-кислого кальция, стронция, бария, меди происходит окисление его в бензойный альдегид, по реакции:

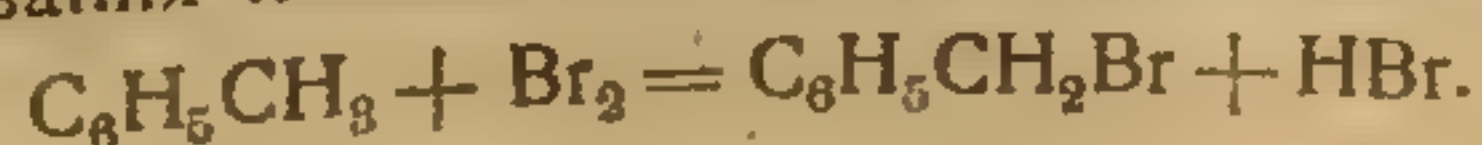


Хлористый бензил сильно действует на железо, олово и медь, при чем сам в присутствии этих металлов полимеризуется.

Хлористый бензил имеет применение в химпромышленности по выработке органических веществ для получения большого числа разнообразных синтезов (напр., горькое миндальное масло).

**БРОМИСТЫЙ БЕНЗИЛ**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ . Молекулярный вес 171,0.

Бромистый бензил может быть приготовлен аналогично хлористому бензилу путем бромирования кипящего толуола (193—196):

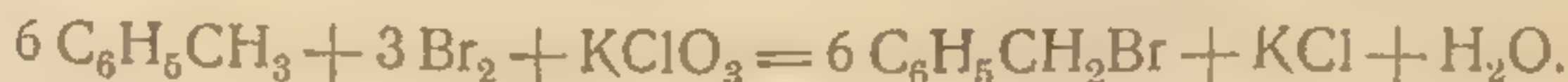




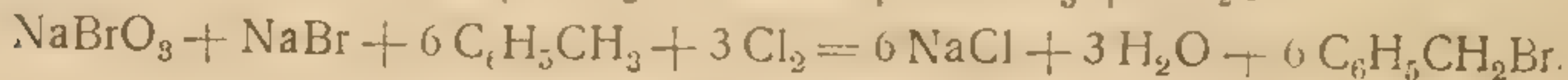
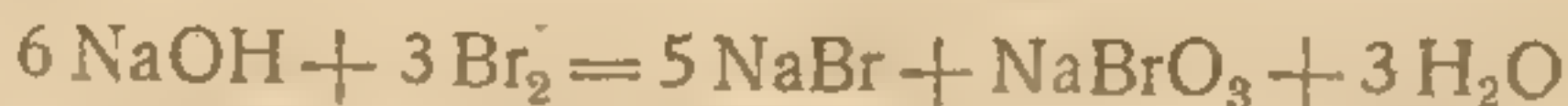
Но если в производстве хлористого бензила экономическая сторона производства не очень страдает от потери половины хлора в виде хлористого водорода, то в производстве бромистого бензила потеря половины брома вследствие его дороговизны имеет очень существенное значение.

Поэтому экономичным может быть лишь такой способ, который ведет к полному использованию брома.

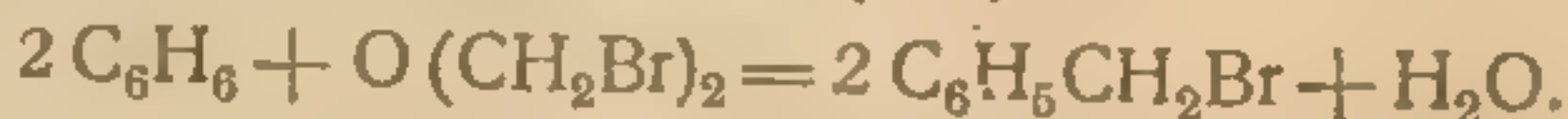
Для этой цели можно вести реакцию в присутствии раствора бертолетовой соли:



Можно также получать бромистый бензил с полным использованием брома, применяя растворы бромида натрия и бромовато-кислого натрия, получаемые действием брома на раствор едкого натра при нагревании, и бромлируя толуол, прилитый к этой смеси, путем выделения брома из раствора хлором (197) по реакциям:



Он может быть также получен действием дибромметилового эфира на бензол в присутствии хлористого цинка (192):



Бромистый бензил — жидкость с темп. кипения  $201^\circ \text{C}$ , уд. в. 1,438 при  $22^\circ \text{C}$ . Обладает незначительной летучестью — 3440 мг в куб. м при  $20^\circ \text{C}$ . Действует на железо и олово. Из дымообразователей реагирует с хлорным оловом и четыреххлористым титаном.

Хотя бромистый бензил в два раза более сильный лакриматор, чем хлористый бензил, но все же и он, значительно уступая в силе другим лакриматорам, не получил сколько-нибудь значительного применения в минувшую войну.

#### БРОМИРОВАННЫЕ КСИЛОЛЫ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{matrix}$

На ряду с бромистым бензилом в минувшую войну применялись также бромированные ксилолы (198).

Ксилол получается при сухой перегонке каменноугольного дегтя в виде смеси трех изомеров (о-, м-, р-). Смесь эта трудно разделима, вследствие близости физических констант составных частей. Эта смесь без разделения подвергалась бромированию. При этом сначала образуются бромистые ксилолы ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ ), а затем — при дальнейшем бромировании — бромистые ксилылены ( $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ). В таком виде смесь и применялась. Часто она смешивалась еще с 120% бромацетона или с некоторым количеством не полностью хлорированных метиловых эфиров хлормуравьиной кислоты ( $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$  и  $\text{ClCOOCHCl}_2$ ).

Техническая смесь, получающаяся при бромировании сырого ксилола, кипит в пределах от  $140$  до  $225^\circ \text{C}$ , обладает удельным весом от 1,31 до 1,45 и имеет вязкость при  $0^\circ \text{C}$  1,3 (за единицу принимается вязкость воды). Поверхностное натяжение ее 48—50 дин/см; летучесть при  $20^\circ \text{C}$  2400 мг/куб. м, при  $0^\circ \text{C}$  144 мг/куб. м, при  $-20^\circ \text{C}$  15 мг/куб. м.

Впервые техническая смесь бромированных ксилолов была применена в минувшую войну русскими под Лодзью в январе 1915 года. Вследствие значительных холодов, при которых летучесть смеси, как указано выше, очень мала, О. В. не произвело на противника никакого действия.

Впоследствии немцы стали применять то же О. В., но уже в смеси с другими — более летучими — веществами.

Рассматриваемая смесь обладает довольно значительными лакриматорными свойствами, но все же значительно уступает другим лакриматорам (бромбензилцианид, хлор-ацетофенон). Если к тому же принять во внимание, что это О. В. разъедает металлические оболочки и нуждается поэтому в специальных методах снаряжения, то оно вряд ли может играть в будущем сколько-нибудь значительную роль.

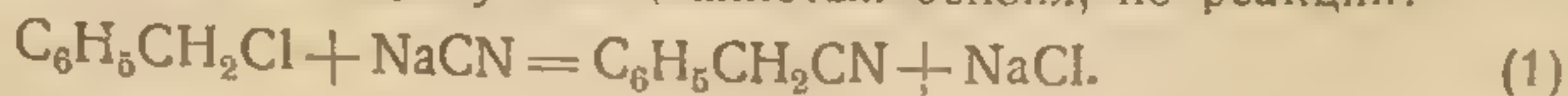


БРОМБЕНЗИЛЦИАНИД  $C_6H_5CHBrCN$ . Молекулярный вес 195.

Это вещество правильнее рассматривать как производное нитрила фенилуксусной кислоты  $C_6H_5CH_2CN$ .

Оно было приготовлено французами во время минувшей войны, но не успело получить боевого применения, хотя уже получалось в промышленных масштабах.

Получение бромбензилцианида. Для получения бромбензилцианида исходят из хлористого бензила, который обрабатывается цианистым калием или натрием, при чем образуется цианистый бензил, по реакции:



Полученный цианистый бензил подвергается затем бромированию, по реакции:



Реакция (1) была осуществлена рядом авторов (185, 199—202), при чем все эти авторы вели указанную реакцию в водно-спиртовой среде, так как цианистый натрий (в этой реакции он имеет преимущества перед цианистым калием) нерастворим в хлористом бензиле, а потому действовать им в сухом состоянии на хлористый бензил нецелесообразно. С другой стороны, хлористый бензил растворим в спирте, но не растворим в воде, а цианистый натрий хорошо растворим в воде но плохо в спирте. Таким образом только водно-алкогольная среда обеспечивает тесное соприкосновение реагирующих компонентов. Впрочем, Гомбергу (203) удалось осуществить указанную реакцию и в водной среде.

В технике реакция получения цианистого бензила осуществляется следующим образом (204).

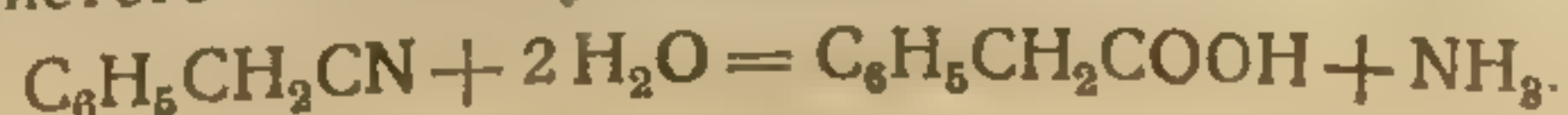
В эмалированный реактор, соединенный с холодильником таким образом, чтобы холодильником можно было пользоваться как прямым или как обратным, загружается через трубы, проходящие в крышку реактора, требуемое количество хлористого бензила, равный вес спирта (96%) и половинное по весу количество воды; через люк засыпается, точно взвешенное количество (15—20% избытка против теории) цианистого натрия (96—98% чистоты), после чего люк тщательно закрывается. Затем пускается в ход мешалка, имеющая форму скребков. В рубашку пускается пар для подогрева до 80°, и холодильник включается на обратный. Эта температура поддерживается в течение 3-4 часов.

По окончании реакции увеличивают нагревание и, переключив холодильник на прямой, отгоняют спирт. После этого мешалку останавливают и в реактор через трубу, помещенную на дне, пускают острый пар. Цианистый бензил отгоняется с паром и поступает в сепаратор. Перегонка прекращается, когда перестает отгоняться масло. Сырой цианистый бензил отделяется от воды и поступает в сборник сырого продукта.

Выход цианистого бензила зависит в сильной степени от качества исходного хлористого бензила. Хлористый бензил должен перегоняться в пределах не более 10°, а желательно еще в более узких пределах.

Сырой цианистый бензил, идущий на бромирование для получения бромбензилцианида, должен быть очищен, так как содержит всегда значительное количество примесей.

Таковы непрореагировавший хлористый бензил, бензиловый спирт как результат гидролиза хлористого бензила и фенилуксусная кислота как результат гидролиза цианистого бензила по реакции:





Для очистки цианистого бензила служит перегонка в вакууме (около 50 мм), так как при перегонке под обыкновенным давлением (темп. кипения 232°) цианистый бензил разлагается.

Для перегонки в вакууме цианистый бензил нагревается маслом в вакуум-аппарате; сначала температуру поднимают до 100°, при чем отгоняется вода, затем постепенно температуру доводят до 120°, при чем собирается погон, состоящий из воды, спирта и хлористого бензила. Этот погон перекачивается в цистерну и может быть употреблен вновь на производство цианистого бензила. Затем температура подымается до 155° и держится на этой высоте до перехода в приемник всего цианистого бензила.

Цианистый бензил — бледножелтая жидкость с темп. кипения 135—140°/38 мм, 115—120°/10 мм и удельн. весом при 17,5° — 1,017, не обладающая никакими лакриматорными или вообще раздражающими свойствами.

Бромирование цианистого бензила по реакции (2) можно производить как жидким бромом, прибавляя его к нагретому до 120° цианистому бензилу, так и бромом в парах. В последнем случае реакция ускоряется освещением (205) и прибавлением „затравки“ в виде готового бромбензилцианида.

Для приготовления бромбензилцианида в больших количествах пользуются следующим методом.

Цианистый бензил заливается в перегонный куб с небольшим избытком (3—4%) против теории. Воздух, высушенный серной кислотой, нагревается до 80° путем пропускания через просверленный змеевик в котел, обогреваемый снаружи паром; через крышку этого котла приливают с определенной скоростью бром, который испаряется в токе воздуха; вся смесь поступает в перегонный куб, температуру которого поднимают до 60°. Смесь паров брома с воздухом пропускают до тех пор, пока не будет исчерпано все рассчитанное количество брома. Затем в течение 4 часов пропускают только один воздух для удаления следов бромистоводородной кислоты. Кислота эта поглощается едким натром, откуда может быть регенерирована.

В этом процессе крайне важным является правильное соотношение между количеством подаваемого в реактор брома и воздуха, так как необходимо предупредить, с одной стороны, простое выдувание брома воздухом, а с другой — скопление в реакторе бромистоводородной кислоты, так как в этом случае эта кислота присоединяется к образующемуся в реакторе бромбензилцианиду, образуя соединение состава  $C_6H_5CHBrCNHBr$  в виде кристаллов (т. пл. 200° с полным разложением), не обладающих никакими лакриматорными свойствами.

Очистка бромбензилцианида представляет большие трудности, так как он способен разлагаться даже при перегонке в вакууме. Для военных целей можно пользоваться и сырым продуктом, стремясь, однако, получить его в возможно более чистом состоянии.

Единственный способ получения относительно чистого бромбензилцианида — это пользование чистыми исходными продуктами (бромом и цианистым бензилом) и тщательный контроль производства.

Сырой бромбензилцианид хранится в освинцованных бидонах или в больших эмалированных баках.

#### Свойства бромбензилцианида.

Чистый бромбензилцианид представляет собою белые или желтоватобелые кристаллы с температурой плавления 29° и температурой кипения (вычисленной) 242—247°/760 мм, 134/15 мм.

Кристаллы технического продукта обычно окрашены в более или менее темные тона коричневого цвета, иногда переходящего в зеленоватый. Т. пл. такого продукта 16—22°, в зависимости от его чистоты.

При перегонке  
в вакууме  
бензил  
цианида

|   |     |
|---|-----|
| 1 |     |
| 2 | 150 |

Упругость  
температурах (t):

|   |        |
|---|--------|
| 1 | 0      |
| p | 0,0019 |

Летучесть  
ность бромбенз  
тая теплота исп

Бромбензил  
в большинстве  
в воде. При кип

обыкновенной т  
мешивании в т  
дукта. Даже во

холоду очень м  
разлагает О. В.  
смесь) разруша

Рассматрив  
Поэтому сохрани

Внутренняя  
защищена. Осн

еще достаточно  
или серебряным  
лостью снаряда

том или, лучше  
защитить метал

На каучук  
Это О. В.

так как реагиру  
Устойчивос  
большого заряда

удовлетворитель

Снаряжение  
как его температур  
колебаний этой тем



При перегонке под обыкновенным давлением или при небольшом разряжении бромбензилцианид в сильной степени разлагается.  
Удельные веса ( $d$ ) бромбензилцианида при различных температурах ( $t$ ):

| $t$ | 0      | 5      | 10     | 20     | 35     | 50     | 60     | 65     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $d$ | 1,5360 | 1,5312 | 1,5262 | 1,5160 | 1,5000 | 1,4840 | 1,4738 | 1,4688 |

Упругость пара бромбензилцианида ( $p$ ) в мм ртуты при различных температурах ( $t$ ):

| $t$ | 0      | 10     | 20     | 30     | 40     | 50     | 60     | 65     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $p$ | 0,0019 | 0,0050 | 0,0122 | 0,0281 | 0,0615 | 0,1280 | 0,2547 | 0,3540 |

Летучесть при 20° (определенная опытом) 50 мг/куб. м. Персистентность бромбензилцианида очень значительна (см. табл. 9, 1 часть). Скрытая теплота испарения — 58,7 калорий.

Бромбензилцианид растворяется в спирте, четыреххлористом углероде и в большинстве других органических растворителях. Очень мало растворим в воде. При кипячении с водою бромбензилцианид медленно разлагается. При обыкновенной температуре скорость реакции гидролиза очень мала; при помешивании в течение 6 часов с водою омыляется не более чем 30% продукта. Даже водный поташный или содовый раствор разлагают это О. В. на холоду очень медленно. Алкогольный же раствор соды или поташа быстро разлагает О. В. Окислители (хлорная известь, перманганат калия, хромовая смесь) разрушают бромбензилцианид крайне медленно.

Рассматриваемое О. В. действует на большинство металлов кроме свинца. Поэтому сохранять его следует в керамиковой или стеклянной посуде.

Внутренняя полость снаряженных этим О. В. снарядов должна быть защищена. Освинцование полости снарядов или серебрение ее не дают еще достаточной защиты, так как металл разъедается даже под свинцовым или серебряным покрытием. Поэтому необходимо прибегать к вставке в полость снаряда стеклянного футляра. Можно также покрывать полость бакелитом или, лучше, эмалью. Некоторые сорта замазок из глины также способны защитить металл от действия этого О. В.

На каучук бромбензилцианид не действует.

Это О. В. не может быть смешано с известными дымообразователями, так как реагирует с ними.

Устойчивость бромбензилцианида при взрыве невелика — при наличии большого заряда он разлагается; небольшие заряды выносит более или менее удовлетворительно.

Снаряжение снарядов бромбензилцианидом представляет некоторое неудобство, так как его температура плавления лежит вблизи комнатной температуры и в зависимости от колебаний этой температуры бромбензилцианид может затвердеть или расплавиться.

Это же обстоятельство может влиять и на баллистические свойства снаряда, смещая его центр тяжести, если часть продукта расплавится или — наоборот — затвердеет.

Поэтому необходимо прибегать при снаряжении снарядов к понижению температуры плавления этого О. В.

Это достигается растворением его в хлорпикрине.



Ниже приводятся температуры плавления различных растворов бромбензилцианида в хлорпикрине.

|                          |                             |        |
|--------------------------|-----------------------------|--------|
| 100 ч. бромбензилцианида | 10 ч. хлорпикрина . . . . . | 6 — 9° |
| 100 "                    | 15 "                        | 6°     |
| 100 "                    | 20 "                        | 3°     |
| 100 "                    | 25 "                        | 1°     |

Бромбензилцианид относится к числу сильнейших лакриматоров — наименьшая концентрация, вызывающая слезотечение, — 0,3 мг/куб. м.

Из гомологов и аналогов бромбензилцианида укажем на дихлорбензилцианид  $C_6H_5CCl_2(CN)$ , получающийся при действии хлористого сульфурила  $SO_2Cl_2$  на цианистый бензил (206), и хлорбензилцианид  $C_6H_5CHCl(CN)$ , получающийся при хлорировании нагретого цианистого бензила (207). Последнее вещество представляет собою жидкость с точкой кип. 103° при 5 мм и уд. весе 1,7.

Оба соединения обладают сильными лакриматорными свойствами.

### § 32. Галоидозамещенные простые эфиры.

Эти эфиры не получили сколько-нибудь заметного значения в минувшую войну в качестве О. В., в виду относительно слабых токсических (раздражающих) свойств, которые заметно проявляются лишь при концентрациях около 470 мг/куб. м.

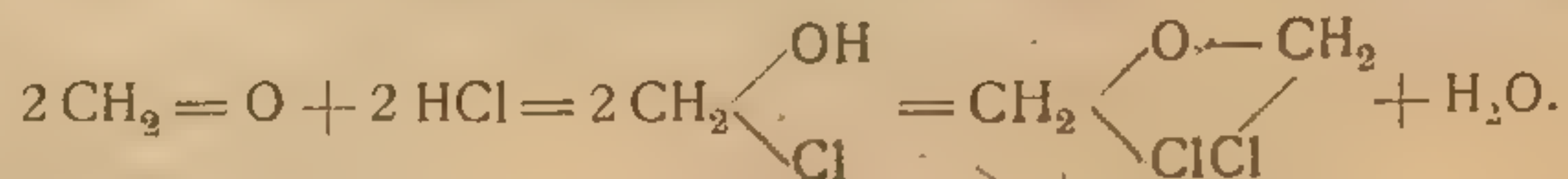
Некоторое значение имели эти эфиры в качестве примесей к другим О. В. (напр. к этилдихлорарсину).

ДИХЛОРМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР  $(CH_2Cl)_2O$ . Молекулярный вес 163,5.

Этот хлорозамещенный эфир проще всего можно получить хлорированием паров метилового эфира при рассеянном дневном свете (208, 209).

Однако, такое получение является нецелесообразным вследствие происходящей при этом очень бурной реакции и образования высших продуктов хлорирования.

Лучшим из известных способов получения дихлорметилового эфира (210—212) является получение его действием хлористого водорода на разбавленный или полимеризованный формальдегид (213—216), по реакции:



По этому способу получали это, О. В. в Германии во время войны в Хехсте (192, 198).

Там нашли, однако, более удобным пользоваться не готовой соляной кислотой, ибо в этом случае, как видно из реакции, образуется вода, разлагающая получающийся эфир, а производить ее в ходе процесса действием воды на хлорсульфоновую кислоту, по реакции;



Чтобы замедлить образование  $HCl$ , пользовались не чистой водой, а ее раствором в серной кислоте (70% по весу  $H_2SO_4$ , уд. в. 1,61).

Реакция производилась в железном котле, выложенном кислотоупорными плитками, емкостью на 5000 л, и снабженном свинцовой мешалкой и свинцовыми змеевиками для охлаждения.

В котел загружалось 1200 кг 70%  $H_2SO_4$  (получаемой из 80%  $H_2SO_4$ , образовавшейся в результате предыдущей операции). Затем, в течение 3-4 часов медленно при непрерывном помешивании прибавлялась 600 кг параформальдегида или эквивалентное количество формальдегида. Температура при



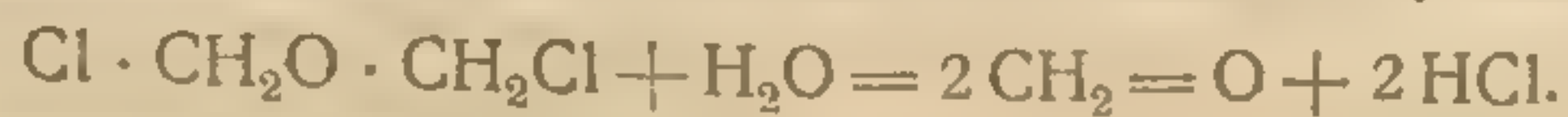
этом не должна была подыматься выше 5 — 10°. Затем, также медленно и также при непрерывном помешивании вводилось 2400 кг хлорсульфоновой кислоты. Температура при этом держится около 15°. Вся операция занимает 48 часов.

В конце операции продукт разделяется на два слоя; нижний слой — серная кислота, содержащая воду (приблизительно 80%  $H_2SO_4$ ); верхний слой — дихлорметиловый эфир. Серная кислота спускается, а дихлорметиловый эфир после сушки и удаления растворенной  $HCl$  (напр. при помощи поташа) перекачивается в цистерны.

Выход продукта 90 — 95% теоретического.

Дихлорметиловый эфир — бесцветная жидкость с т. к. 103 — 105° при нормальном давлении, 46°/100 мм, 75°/300 мм и уд. вес. 1,37. Вязкость его при 0° 0,56. Летучесть при 20°С. 137700 мг/куб. м.

Дихлорметиловый эфир легко разлагается водой, по уравнению:



Сухой и продутый для удаления хлористого водорода эфир не действует на металлы.

Дихлорметиловый эфир растворим в эфире и бензоле.

Пары дихлорметилового эфира легко поглощаются активированным углем.

Известные эфиры более высоких степеней хлорирования обладают, однако, меньшим токсическим действием.

Германия произвела во время войны 233 тонны дихлорметилового эфира.

**ДИБРОММЕТИЛОВЫЙ ЭФИР  $(CH_2Br)_2O$ . Молекулярный вес. 204.**

Для получения дибромметилового эфира пользуются способом, аналогичным уже описанному способу получения дихлорметилового эфира (216, 192), с той только разницею, что необходимая для этой реакции бромистоводородная кислота получается в процессе реакции за счет взаимодействия бромистого аммония с серной кислотой (198):



В реактор сначала вводится 6 весовых частей 70% серной кислоты, затем одна весовая часть параформальдегида и, наконец, медленно и при непрерывном размешивании бромистый аммоний в пропорции 2 молекул на 1 молекулу формальдегида и еще 10% избытка.

Операция загрузки бромистого аммония занимает 48 часов; при этом поддерживается температура в пределах 15 — 20°.

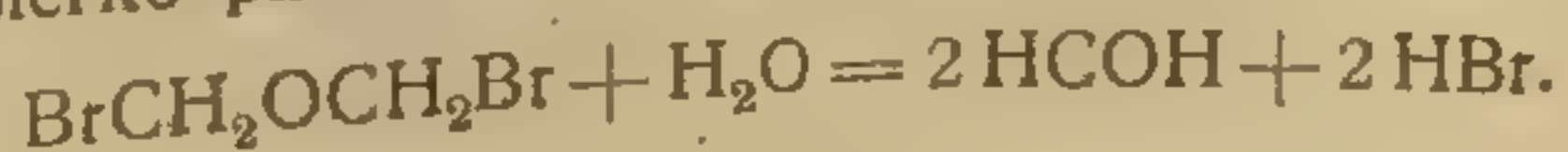
Затем в течение 5 — 10 часов смесь размешивается при температуре 30°. Образовавшийся продукт отделяется от серной кислоты и переводится в освинцованный перегонный куб, где посредством перегонки удаляются наиболее летучие части, составляющие около 10% продукта.

Выход — 70 — 80% теоретического.

Известные другие способы получения (213, 217) имеют лишь теоретическое значение.

Дибромметиловый эфир — бесцветная жидкость с т. к. в пределах 140 — 150° при нормальном давлении и уд. в. 2,18. Вязкость 1,1 при 20°С. Летучесть при 20° 21100 мг/куб. м. Средний коэффициент расширения дибромметилового эфира 0,0009.

Водю эфир легко разлагается, по уравнению:





Недостаточно устойчив к термическим влияниям. На железо и сталь не действует. Легко адсорбируется активированным углем. Германия произвела во время войны 69 тонн дибромметилового эфира.

## ГЛАВА II.

### Вторая группа отравляющих веществ.

#### § 33. Соединения с двухвалентным углеродом.

Из этих соединений выделяются своею токсичностью: окись углерода и некоторые двугалоидные производные ацетилена, общей формулы  $C_2X_2$ , напр., дибромацетилен.

Но так как галоидные соединения ацетилена получаются довольно сложно и являются крайне нестойкими, то они не вошли в арсенал современных О. В.

Некоторое значение в военно-химическом деле приобрела лишь окись углерода.

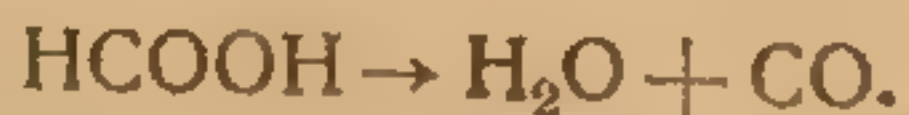
ОКИСЬ УГЛЕРОДА CO (218). Молекулярный вес 28.

Как было сказано выше, окись углерода не может быть применена в качестве О. В. на полях сражений (см. § 11).

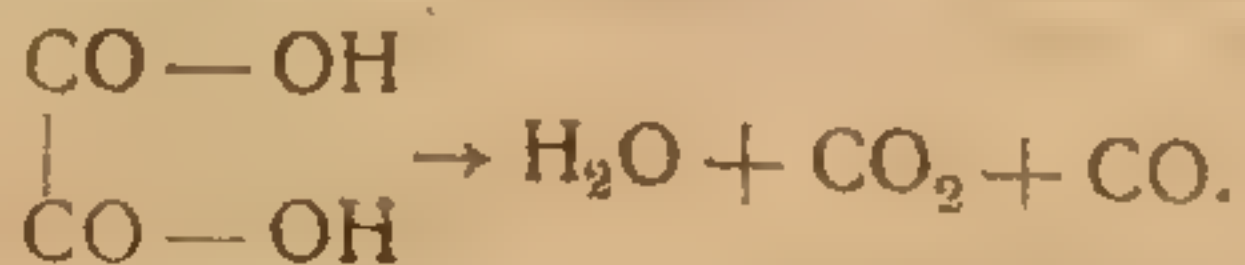
Однако в некоторых случаях приходится считаться с возможностью отравления окисью углерода в боевых условиях. Дело в том, что продукты горения современных бездымных порохов чрезвычайно богаты окисью углерода (от 40 до 60%). Ее накопление возможно в минных галереях при подрыве мин и при разрыве снарядов в закрытых или плохо вентилируемых помещениях (особенно на боевых кораблях). Например, при разрыве снарядов, начиненных мелинитом, образуется до 70% окиси углерода.

Значительно больший интерес в военно-химическом деле представляет окись углерода как один из исходных продуктов для получения фосгена.

Получение окиси углерода. Для лабораторного получения окиси служит реакция разложения муравьиной кислоты при действии на нее серной кислоты:

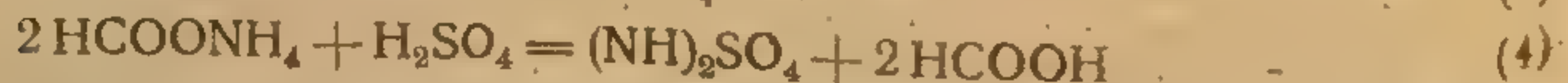
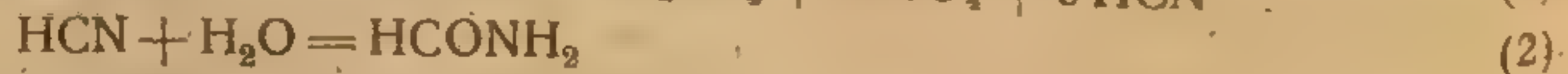


Аналогично идет реакция со щавелевой кислотой:



Для получения окиси углерода можно пользоваться также реакцией разложения желтого синь-кали концентрированной серной кислотой (219, 220).

Процесс разложения распадается на несколько стадий:

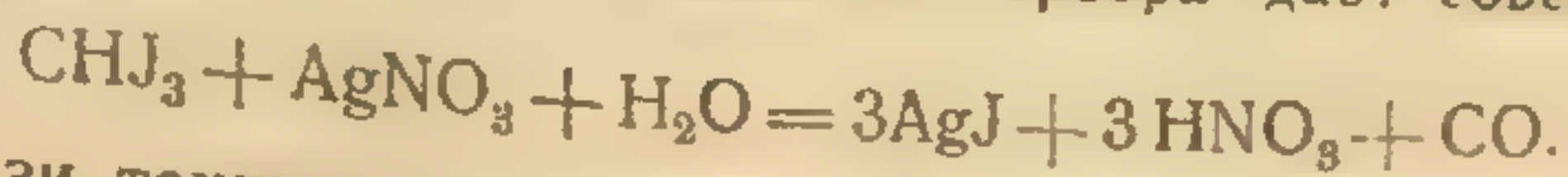


В результате реакции (1) образуется синильная кислота, которая, присоединяя воду по реакции (2), дает формамид. Последний, присоединяя в свою очередь молекулу воды по реакции (3), дает муравьинокислый аммоний, который в кислом растворе дает (4) муравьиную кислоту; последняя разлагается.



в присутствии серной кислоты с образованием окиси углерода уже известным нам образом.

Иодоформ с раствором азотнокислого серебра дает совершенно чистую окись углерода:



В виду связи технического получения окиси углерода с получением фосгена, для которого окись углерода является исходным продуктом, о нем будет сообщено при рассмотрении фосгена.

Свойства. Окись углерода — бесцветный горючий газ, без запаха. Плотность его 0,96702. Температура кипения — 190°. Критическая температура — 135,9°. Он сгущается в жидкость охлаждением при помощи жидкого водорода при — 211°. Окись углерода плохо растворима в воде.

Вода растворяет при температуре  $t^\circ$  и объемах окиси углерода:

| $t^\circ$ | 0      | 5      | 15     | 20     |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| $n$       | 0,0328 | 0,0292 | 0,0243 | 0,0231 |

Спирт растворяет окись углерода в 7-8 раз больше, чем вода.

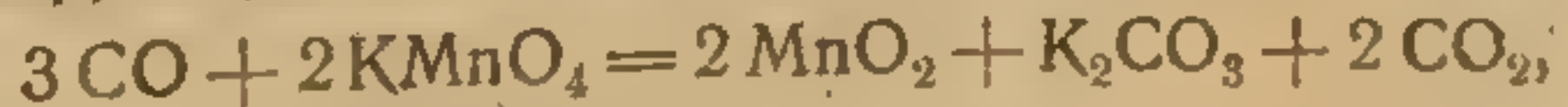
Окись углерода не поглощается активированным углем. Она способна проникать через каучук со значительной скоростью, равно как и через раскаленное железо.

Окись углерода, как ненасыщенное соединение, способна к реакциям присоединения. Из этих реакций важными для нас являются присоединение хлора, приводящее к образованию ценного О. В. — фосгена, и присоединение кислорода с образованием углекислоты; на последней основана защита от этого газа.

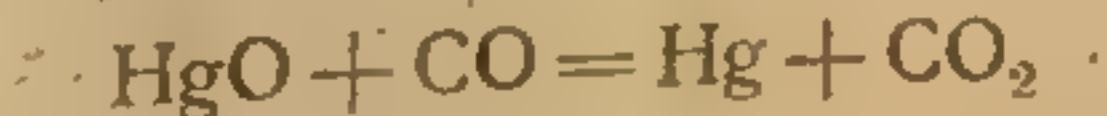
При обыкновенной температуре окись углерода не присоединяет кислорода. Кислороду все же приписывается способность окислять окись углерода при дневном свете. Этим, возможно, объясняется, например, тот факт, что ночная работа в литейных мастерских вреднее дневной.

Чтобы окись углерода окислилась при обыкновенной температуре, требуется присутствие катализаторов. Лучшим из таких катализаторов является „гопкалит“, представляющий собой смесь окислов — марганца  $\text{MnO}_2$ , меди  $\text{CuO}$  и др. Поэтому гопкалит и применяется для защиты от окиси углерода.

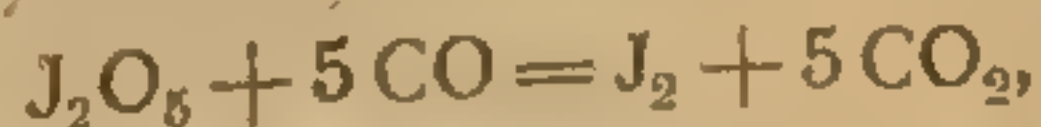
Вообще же окись углерода может быть окислена лишь сильными окислителями — например, перманганатом калия в щелочном растворе, по реакции:



желтой окисью ртути, по реакции:



иодноватым ангидридом:

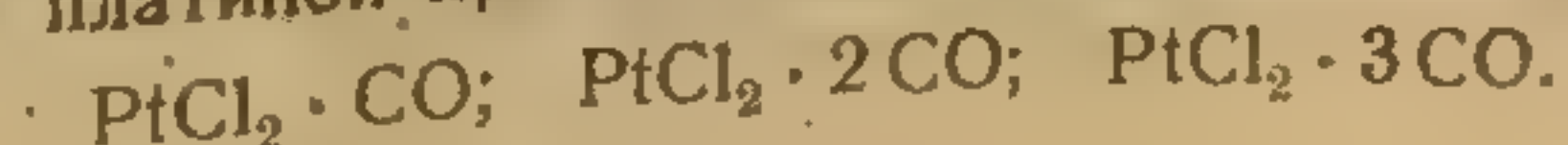


хлористым палладием (в водном растворе):



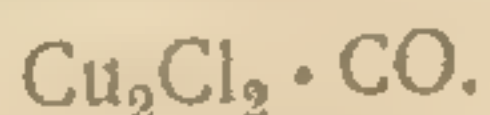
Последняя реакция применяется для обнаружения окиси углерода в воздухе, а две предыдущие — для количественного определения ее.

С хлористой платиной при 150° окись углерода дает двойные соединения:





С полухлористой медью в аммиачном растворе — соединение:



Эти реакции также используются для аналитических целей.

Оксид углерода относится к отравляющим веществам общего действия. Кумулятивным действием не обладает.

Полагают, что отравляющая способность окиси углерода основана на реакции ее с оксигемоглобином крови:



где символом Hb обозначен гемоглобин, при чем сродство окиси углерода к гемоглобину больше чем сродство кислорода (отношение 300:1).

У людей различают 3 степени отравления окисью углерода: 1) слабое — концентрация 500:1 000 000, 2) сильное, но не смертельное, — 1000:1 000 000, 3) смертельное — 2 000:1 000 000.

### § 34. Карбонилы металлов.

Если свободная окись углерода безусловно не может быть применена в качестве О. В., то не исключена возможность применения окиси углерода в связанном состоянии.

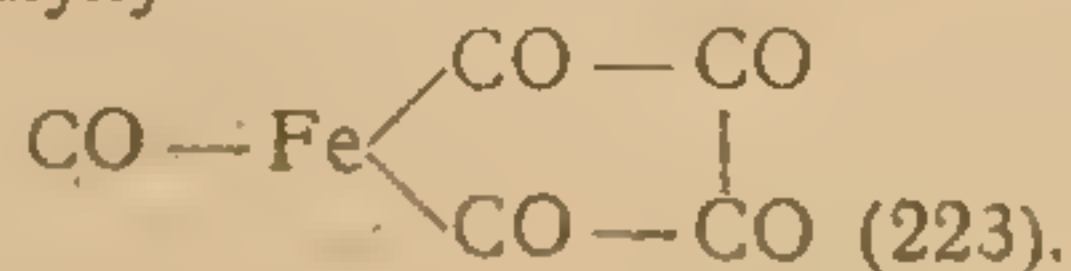
Интересными теоретически и нелишенными значения в смысле возможности применения в военно-химическом деле являются карбонилы металлов.

Открытые Мондом в конце прошлого столетия (221) и полученные затем Бертло (222), они в настоящее время уже изготавливаются в промышленном масштабе и служат в качестве антидетонаторов моторного топлива, для получения химически чистых металлов и некоторых других целей.

Пары карбониллов металлов обладают очень высокой токсичностью и способны, разлагаясь при известных условиях, выделять окись углерода.

#### ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА.

В настоящее время несомненно, что пентакарбонил железа  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  имеет структурную формулу:



Это вещество после Монда и Бертло получали в небольших количествах весьма многие исследователи (224). Описание получения пентакарбонила железа в технических масштабах имеется лишь в патентной литературе (225).

Для получения этого вещества действуют окисью углерода или водяным газом на мелко-раздробленное железо, приготовляемое восстановлением окислов железа в струе водорода при невысокой температуре. Можно пользоваться также щавелевокислым железом. Действие окиси углерода проводится при температуре 180° и давлении 100—150 атмосфер. Для ускорения реакции применяют катализаторы в виде окислов некоторых металлов (Al, Bi, Ni) в измельченном состоянии.

Кислород является антикатализатором реакции. Примеси аммиака, водорода и небольших количеств соединений серы к окиси углерода ускоряют реакцию образования карбонила железа.

Образующийся в процессе пентакарбонил железа задерживает реакцию, если его тотчас же не удалить с поверхности железа.



При охлаждении автоклавов, в которых проводится реакция, карбонил железа конденсируется в жидкость с т. к.  $103^{\circ}$  и уд. в. 1,49. Плотность паров 0,5, т. пл. минус  $20^{\circ}$ .

Упругость пара карбонила железа ( $p$ ) в м/м ртути при температурах  $t$  (226):

| $t^{\circ}$ | -7   | 0    | 16,1 | 18,4 | 35,0 | 57    | 78    |
|-------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| $p$         | 14,0 | 16,0 | 25,9 | 28,2 | 52,0 | 133,0 | 311,2 |

Пентакарбонил железа растворим почти во всех органических растворителях. Растворы обычно темнокоричневого цвета и медленно разлагаются под влиянием окиси железа.

Пары карбонила горят ярким пламенем.

Азотная и серная кислоты выделяют из карбонила окись углерода:



Выделение окиси углерода из карбонила происходит также при действии галоидов и при нагревании до  $60^{\circ}$ .

Под действием света пентакарбонил железа выделяет одну молекулу окиси углерода, при чем переходит в кристаллы оранжевого цвета состава  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , образующиеся за счет реакции:



Когда же  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  растворен в карбониле никкеля, он под действием света не разлагается; полагают, что образуется стойкое соединение  $\text{FeNi}(\text{CO})_9$ .

Аналогичная реакция разложения протекает медленно и в темноте.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  при нагревании также выделяет окись углерода, по реакции:



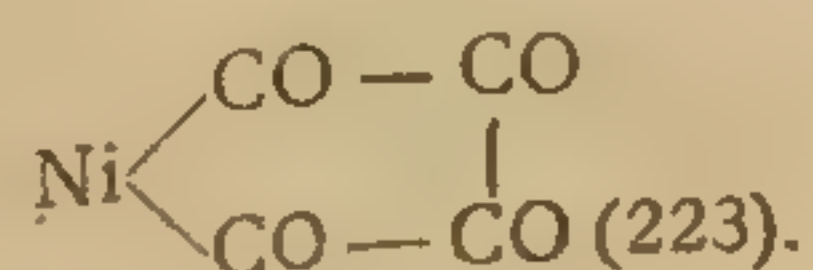
Пентакарбонил железа является хорошим восстановителем органических соединений в щелочной среде. Он способен также легко отнимать галоид. Например, при взаимодействии  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  с четыреххлористым углеродом образуется  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{COCl}_2$  и  $\text{CO}$ .

Пентакарбонил железа широко применяется как антидетонатор моторного топлива. Прибавлением 0,1—1% пентакарбонила к бензину совершенно устраняются неровности работы мотора. Чтобы сделать раствор пентакарбонила в бензине устойчивым при хранении, к нему прибавляются в небольших количествах стабилизаторы, в качестве которых служат красители антрахинового или азо-ряда (227). Кроме того, пентакарбонил железа служит для получения чистейшего железа, лишенного всяких примесей, что особенно важно в целом ряде каталитических процессов.

Токсичность карбонила железа почти совершенно не изучена. Повидимому, она ниже токсичности карбонила никкеля.

#### ТЕТРАКАРБОНИЛ НИККЕЛЯ.

Строение этого карбонила может быть представлено структурной формулой:





Для его приготовления также пользуются мелкоизмельченным металлом, получаемым накаливанием окиси никкеля в струе водорода. Чем тоньше порошок получаемого никкеля, тем лучше выход в последующей реакции с окисью углерода. Наилучший результат получается восстановлением окиси никкеля при температуре 350° и дальнейшем охлаждении в атмосфере водорода до 50°. При этой температуре через восстановленный никкель пропускается ток окиси углерода (при 60° может уже произойти взрыв). Этот ток уносит с собою пары образующегося тетракарбонила, сгущающиеся в хорошо охлаждаемом приемнике.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  — совершенно бесцветная жидкость, кипящая без следов разложения при 43,3° и обладающая при 0° уд. вес. 1,356. При охлаждении до —25° тетракарбонил кристаллизуется в виде игол.

Тетракарбонил горит сильно коптящим пламенем.

Упругость паров  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  —  $p$  в мм ртуты при температуре  $t$ .

| $t$ | —9  | —2    | 0     | 10    | 16    | 20    | 30    | 40    |
|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p$ | 4,3 | 129,1 | 144,5 | 215,0 | 283,5 | 329,5 | 461,9 | 647,2 |

Растворы  $\text{CuCl}_2$  при пропускании через них паров тетракарбонила восстанавливаются до металла; такое же восстановление происходит и с аммиачным раствором хлористого серебра.

При пропускании паров тетракарбонила через серную кислоту выделяется окись углерода.

Хлор дает с тетракарбонилем хлористый никкель и фосген.

Тетракарбонил разлагается при повышенной температуре, выделяя никкель и окись углерода.

Чистый жидкий карбонил никкеля реагирует с бромом с силой взрыва, по уравнению:



Токсичность карбонила никкеля довольно значительна. Присутствие 0,5% его паров в воздухе вызывает серьезное отравление.

#### ТЕТРАКАРБОНИЛ КОБАЛЬТА (223).

Этот тетракарбонил,  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , был получен в 1908 г. действием окиси углерода на мелкоизмельченный кобальт. Минимальное давление, при котором образуется  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , лежит между 30 и 40 атмосферами при 150° С.

Кобальт-карбонил представляет собой прозрачные тонкие кристаллы оранжевого цвета.

Оставленные на воздухе кристаллы карбонила разлагаются и остается вещество темнофиолетового цвета — средняя углекислая соль кобальта.

Карбонил не растворим в воде, но более или менее легко растворим в органических растворителях — сероуглероде, эфире, бензине и спирте, а равно в тетракарбониле никкеля.

Удельный вес кобальт-карбонила при 18° — 1,73, но величина эта точно не может быть измерена, так как уд. вес карбонила по истечении нескольких часов значительно увеличивается, благодаря разложению.



Упругость пара карбонила  $p$  в мм ртутн при температуре  $t$ .

|     |    |     |     |     |     |     |
|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ | 14 | 23  | 36  | 45  | 56  | 66  |
| $p$ | 77 | 100 | 171 | 251 | 361 | 517 |

В настоящее время получены также карбонилы — молибдена, хрома и вольфрама.

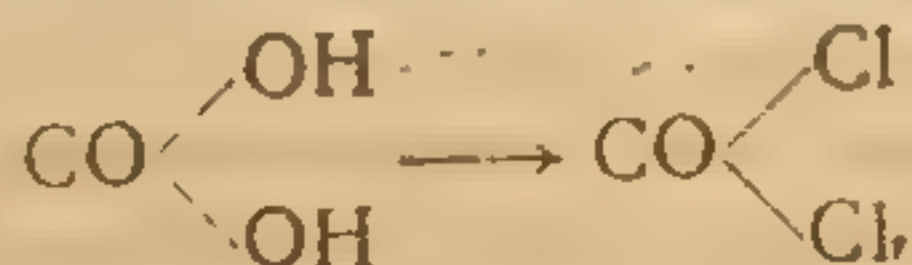
### ГЛАВА III.

#### Третья группа отравляющих веществ.

##### § 35. Хлорангидриды кислот.

ФОСГЕН  $\text{COCl}_2$  (228). Молекулярный вес 98,9.

По своему химическому строению фосген (хлорокись углерода, хлористый карбонил) представляет полный хлорангидрид угольной кислоты:



Он был открыт в 1811 году (229) Деви, который получил его действием хлора на окись углерода на ярком солнечном свете, почему ему и было дано название „фосген“, что значит „светорожденный“.

Впоследствии фосген нашел себе применение в промышленности и производство его было поставлено в Германии и Франции еще задолго до войны.

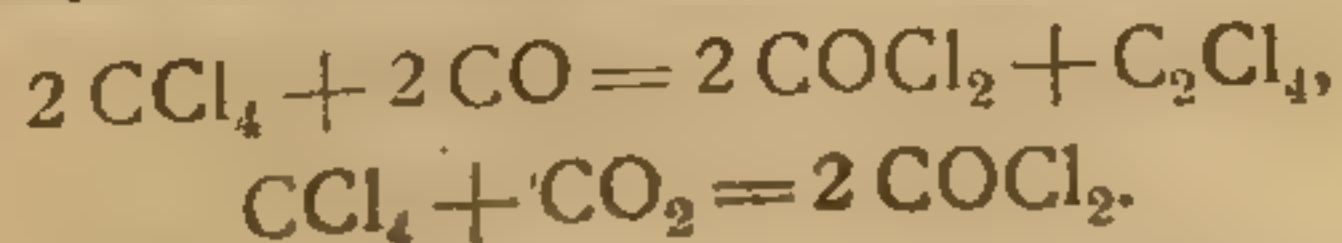
Получение фосгена. Для лабораторного получения фосгена существует значительное количество способов, из которых мы укажем лишь главные.

Фосген образуется с хорошим выходом при окислении хлороформа хромовой смесью (230), по реакции:

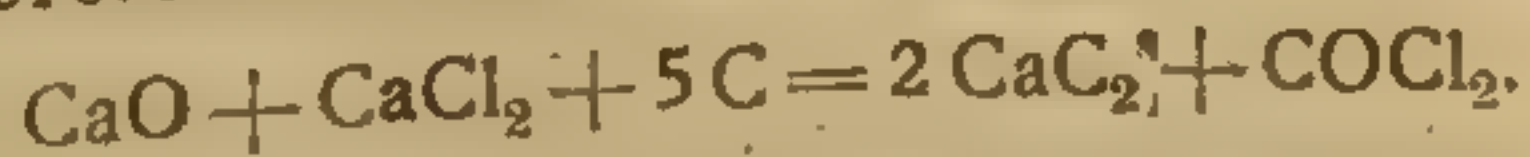


Фосген, полученный по этому методу, всегда содержит до 5% хлороформа, который весьма трудно отделяется от фосгена, — а также хлор и углекислоту.

При тушении огня огнетушителями, содержащими четыреххлористый углерод, выделяется значительная масса фосгена, что объясняется, повидимому, действием углекислоты и окиси углерода, выделяющихся при горении на четыреххлористый углерод при высоких температурах:



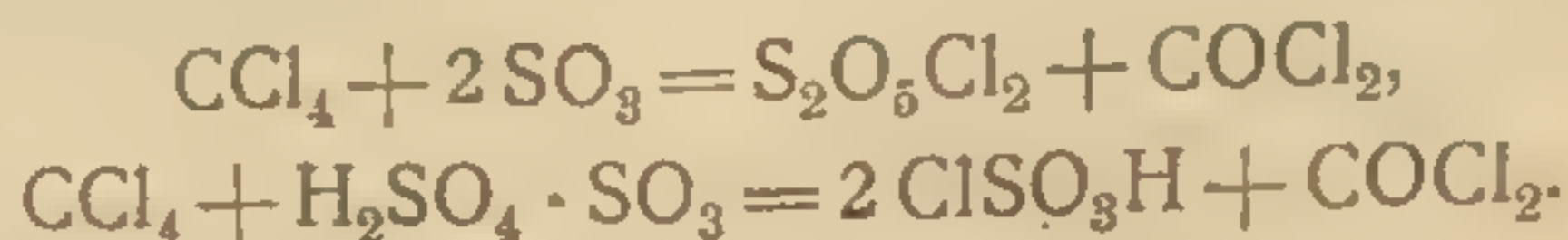
При нагревании в электрической печи смеси негашеной извести, кокса и безводного хлористого кальция образуется фосген (231):



Фосген может быть также получен взаимодействием равных частей четыреххлористого углерода, серной кислоты и пирохлористого сульфурла  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  (232).



Реакцию можно вести и таким образом, что пирохлористый сульфурил образуется сам в ходе процесса. Для этого нужно брать олеум с содержанием 80%  $\text{SO}_3$  (233—236):



При 70—78° реакция протекает количественно.

Реакция эта идет и с серной кислотой обычной крепости, но при более высокой температуре (150—160°) и в присутствии катализатора — пемзы (237):



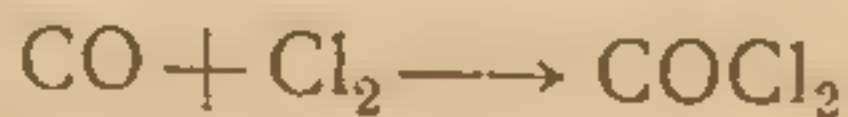
На ряду с фосгеном образуется хлорсульфоновая кислота, имеющая применение в военно-химическом деле.

Из четыреххлористого углерода во время войны получала фосген Италия, а до войны — Франция.

Однако, все эти способы, хорошо протекающие как в лаборатории, так и на производстве, являются неэкономичными, так как требуют затраты дорого стоящих материалов.

Поэтому все страны, в конце концов, перешли на производство фосгена из окиси углерода и хлора (198, 238—241).

Этот производственный метод основан на наблюдении, сделанном еще в 1878 году Патерно (242), что окись углерода и хлор соединяются по реакции:



и в отсутствии солнечного света. Для их соединения достаточно присутствие катализатора, в качестве которого Патерно применял животный уголь. Впоследствии же было найдено возможным применять в качестве катализатора активированный уголь.

Окись углерода, потребная для производства, может быть разбавленной другими газами (обычный генераторный газ) и концентрированной.

Генераторный газ содержит обычно не более 30% окиси углерода. Остальное — азот, углекислый газ и водород; последний, как правило, — в очень небольшом количестве.

Генераторный газ, идущий на производство фосгена, получается в генераторах обычного типа, применяемых в металлургии. Работа ведется на хороших сортах металлургического кокса с наименьшим содержанием серы и влаги.

Для получения концентрированной окиси углерода существуют три основных метода:

- 1) сжигание кокса или угля в генераторах особого устройства в токе кислорода;
- 2) сжигание кокса или угля в токе кислорода и углекислоты;
- 3) выделение окиси углерода из водяного газа методом сжижения.

Применение обычных генераторов для сжигания угля или кокса в токе кислорода наталкивается на ряд затруднений.

Вследствие развивающейся при горении в кислороде очень высокой температуры, оказывается невозможным избежать шлакования огнеупорной футеровки генератора, прогорания решеток и, наконец, — главное — прогорания сопла, подающего кислород в генератор.

Поэтому для получения концентрированной окиси углерода на кислороде в последнее время предложены генераторы особого устройства (243).

Самая общая схема такого генератора изображена на рис. 75. Через люк М загружается кокс в генератор, сделанный из особого сорта железа. Генератор разжигают при открытом люке. Когда кокс накаляется,



люк закрывают и в генератор через *S* и *D* подается точно регулируемое (например, при помощи ротаметра) количество кислорода. Выделяющийся газ выпускают в пространство до тех пор, пока кокс не накалится до белого каления. В течение этого периода времени несколько раз берут пробу газа, который исследуется на содержание углекислоты. Когда количество последней делается очень малым, то газ пускают в газопровод завода.

Наиболее горячая зона генератора подвергается водяному охлаждению при помощи рубашки *K*, по которой через *E* и *A* непрерывно циркулирует вода. Время от времени в генератор засыпается кокс через засыпную воронку *F*. Задвижки *U* и *U'* служат для засыпки кокса в генератор без остановки генератора. Сопло *D*, подающее в генератор кислород, охлаждается водой. Оно снабжено легко заменяемым наконечником, сделанным из магнезита или какого-либо другого огнеупорного материала. Наконечники приходится менять очень часто.

Генератор должен работать на очень хорошем коксе или угле и чистом кислороде.

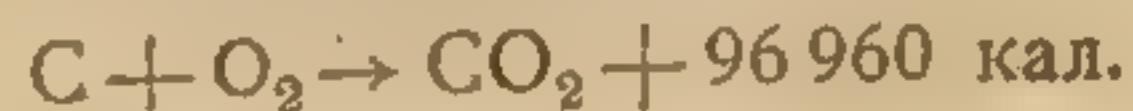
В производстве работает целая батарея таких генераторов и несколько постоянно находятся в резерве.

Для получения концентрированной окиси углерода при пользовании генераторами обычного типа необходимо понизить температуру в генераторе, развивающуюся вследствие горения угля или кокса в кислороде. Это достигается пуском в генератор наряду с кислородом углекислоты.

Углекислота при температуре около  $1000^{\circ}$ , развивающейся в генераторе, реагируя с углем, также дает окись углерода по эндотермической реакции:



Таким образом введение углекислоты частично компенсирует экзотермичность реакции горения угля в кислороде:



Углекислота добавляется обычно в количестве 10—20%.

Для получения окиси углерода по рассматриваемому способу лучше всего пользоваться древесным углем. До загрузки в генератор такой уголь должен быть прокален при температуре  $700\text{--}800^{\circ}$  для удаления летучих составных частей и уменьшения влажности. После прокаливания уголь обычно приходится отсеять от угольной пыли.

В районах, где дорог древесный уголь, можно пользоваться смесью угля и антрацита или работать на хороших сортах кокса.

По американским данным, немцы во время войны получали окись углерода для производства фосгена пропусканием углекислоты над древесным углем, помещенным в муфельных печах, обогреваемых газом. Углекислоту они получали сжиганием угля; газ промывали сперва водой, затем пропускали через серную кислоту с небольшим содержанием двухромового калия. После этого углекислый газ концентрировался поглощением в растворе поташа. При нагревании этого раствора получался равномерный ток углекислоты, который и пропускался над углем.

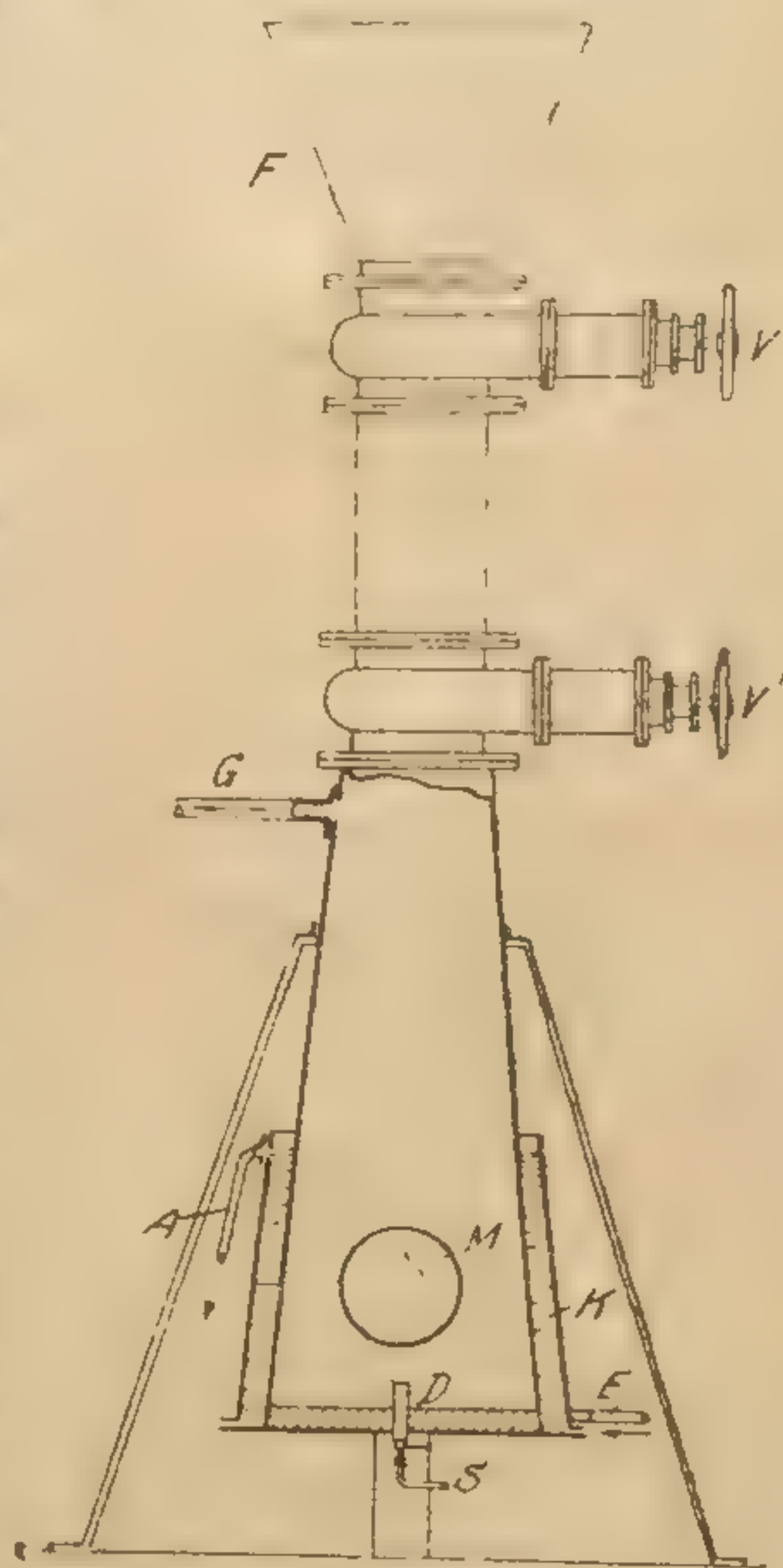


Рис. 75. Схема генератора для получения СО, работающего только на кислороде.



Оксид углерода может быть также получен в концентрированном состоянии методом сжигания. Этот метод основан на разделении водяного газа на его главные составные части — оксид углерода и водород, при глубоком охлаждении.

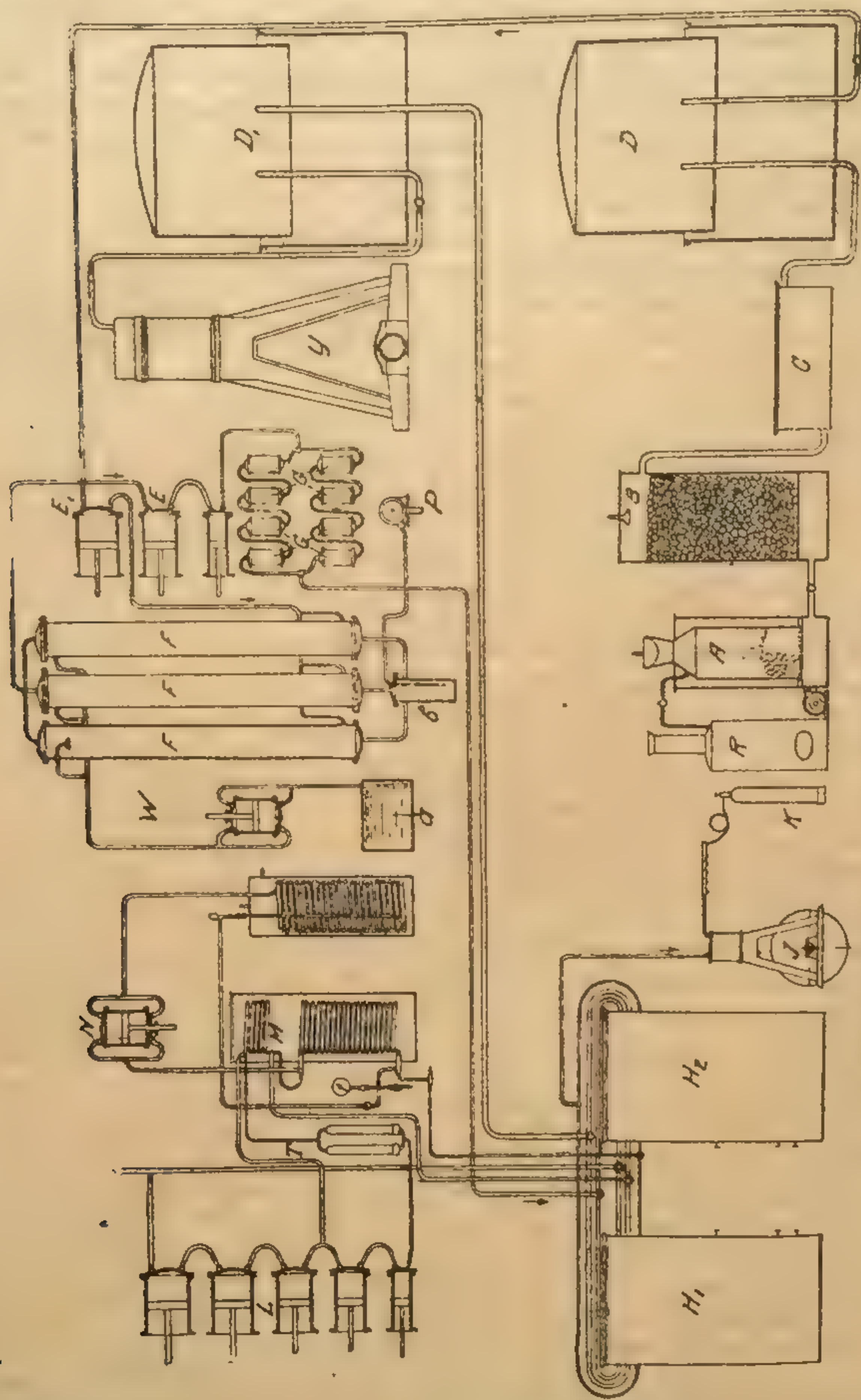


Рис. 76. Схема установки Линде-Фрауэнгофена для разделения водяного газа.

Схема установки Линде-Франк-Каро, применяемой для этой цели, дана на рис. 76 (224).

Водяной газ, получаемый в газогенераторе А путем пропускания паров воды из R через слой раскаленного угля, имеет состав 50—60%  $H_2$  и 30—



Окись углерода может быть также получена в концентрированном состоянии методом сжигения. Этот метод основан на разделении водяного газа на его главные составные части — окись углерода и водород, при глубоком охлаждении.

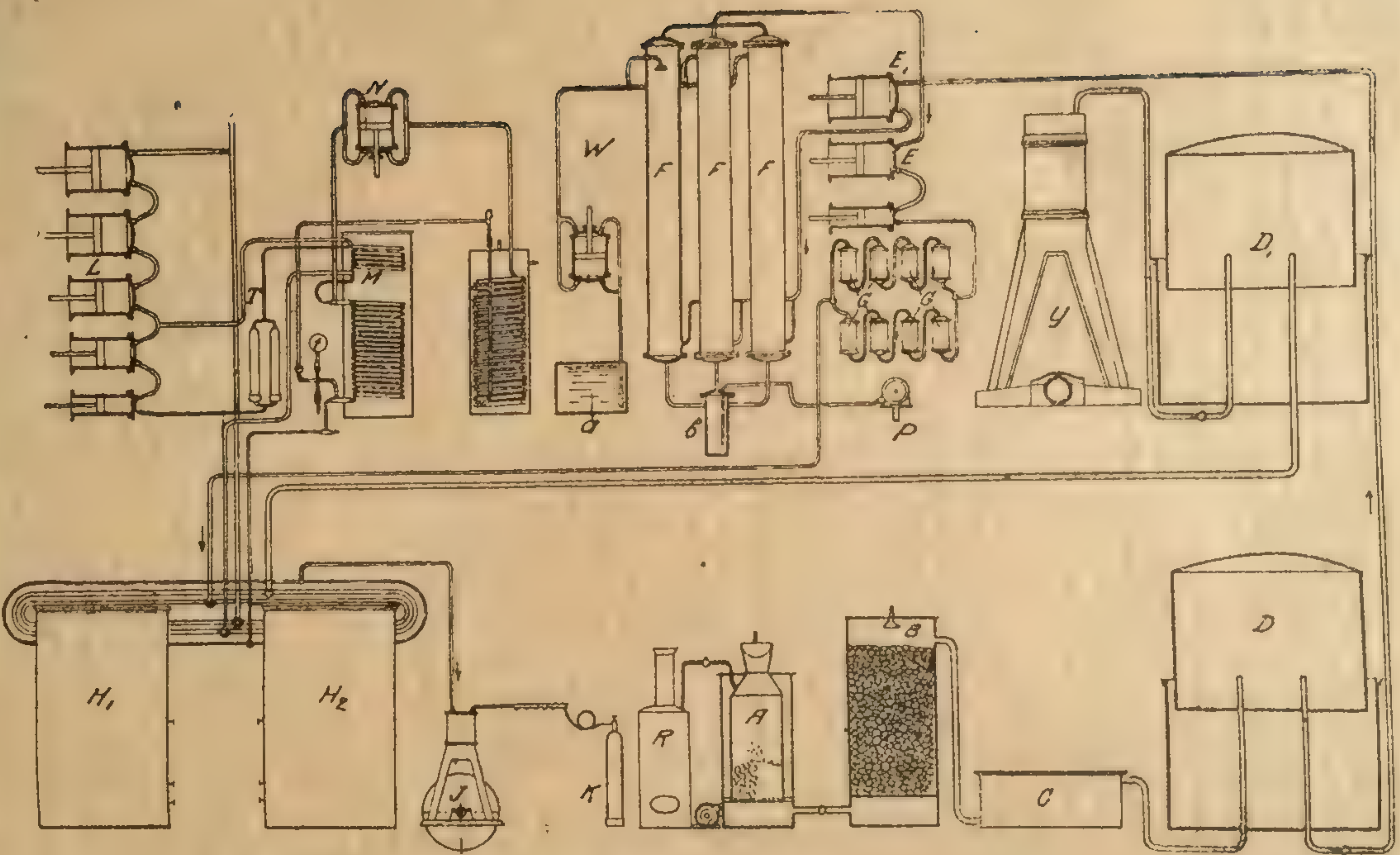


Рис. 76. Схема установки Линде-Франк-Каро для разделения водяного газа.

Схема установки Линде-Франк-Каро, применяемой для этой цели, дана на рис. 76 (224).

Водяной газ, получаемый в газогенераторе А путем пропуска пара воды из R через слой раскаленного угля, имеет состав 50—60%  $H_2$  и 30—



35% CO; остальное приходится на углекислый газ, метан и сернистые соединения.

Прежде чем подвергнуть водяной газ очистке указанных примесей, он очищается от пыли, смолы и аммиачных паров пропусканием через орошаемый железа, после чего поступает в газголдер *D*.

Из газголдера газ поступает в компрессор *E*<sub>1</sub>, где подвергается сжатию до 20 атм. Сжатый газ проходит через башни *F*, орошаемые водой, где происходит удаление углекислого газа. Непрерывная циркуляция воды в башнях достигается при помощи водяного насоса *W* и гидравлического двигателя Пельтона *P*, приводимого в движение энергией сжатой воды из скрубберов. После этого газ подвергается еще двум ступеням сжатия в компрессорах *E* до 50 атм., а затем проходит в батарею сосудов *GG*, наполненных едким натром, для окончательного освобождения от углекислоты.

Обработанный таким образом газ содержит теперь лишь водород и окись углерода, которые подвергаются разделению в разделителях *H*<sub>1</sub> и *H*<sub>2</sub>.

Схема такого разделителя дана на рис. 77.

Охлаждение в разделителе достигается при помощи жидкого воздуха или азота. На рис. 76 можно видеть пятиступенчатый компрессор *L*, где производится сжижение воздуха, при чем воздух в *M* предварительно охлаждается при помощи аммиачного компрессора *N* и конденсатора *O*. Перед поступлением в аппараты *H*<sub>1</sub> и *H*<sub>2</sub> жидкий воздух проходит в осушительные колонки *T*.

Водород при помощи компрессора *J* сжимается в балонах *K*, а окись углерода поступает в газголдер *D*<sub>1</sub>, соединенный с мотором *Y*.

Разделитель имеет следующее устройство (см. рис. 77).

Сжатый газ поступает при *W* в противоточный аппарат *Z*, проходит его и поступает в змеевики *B*, охлаждаемые испарителем окиси углерода *K*. Здесь окись углерода почти полностью конденсируется. Жидкая окись углерода поступает по трубе *c* и *a*, снабженной регулирующим вентилем *R*, в испаритель *K*. Водород же в отдельном сосуде *A* подымается вверх.

Отделительный сосуд *A* окружен рубашкой *u*, где кипит в пустоте воздух или азот, так что здесь отделяются остатки окиси углерода от водорода. Приток жидкого воздуха или азота в *u* регулируется вентилем *S*.

Аппарат дает концентрированную окись углерода (от 80 до 90%). Для получения совершенно чистой окиси углерода в установке имеется еще особая перегонная колонна.

Получение окиси углерода на рассмотренной установке может быть выгодно лишь там, где одновременно с окисью углерода утилизируется и водород.

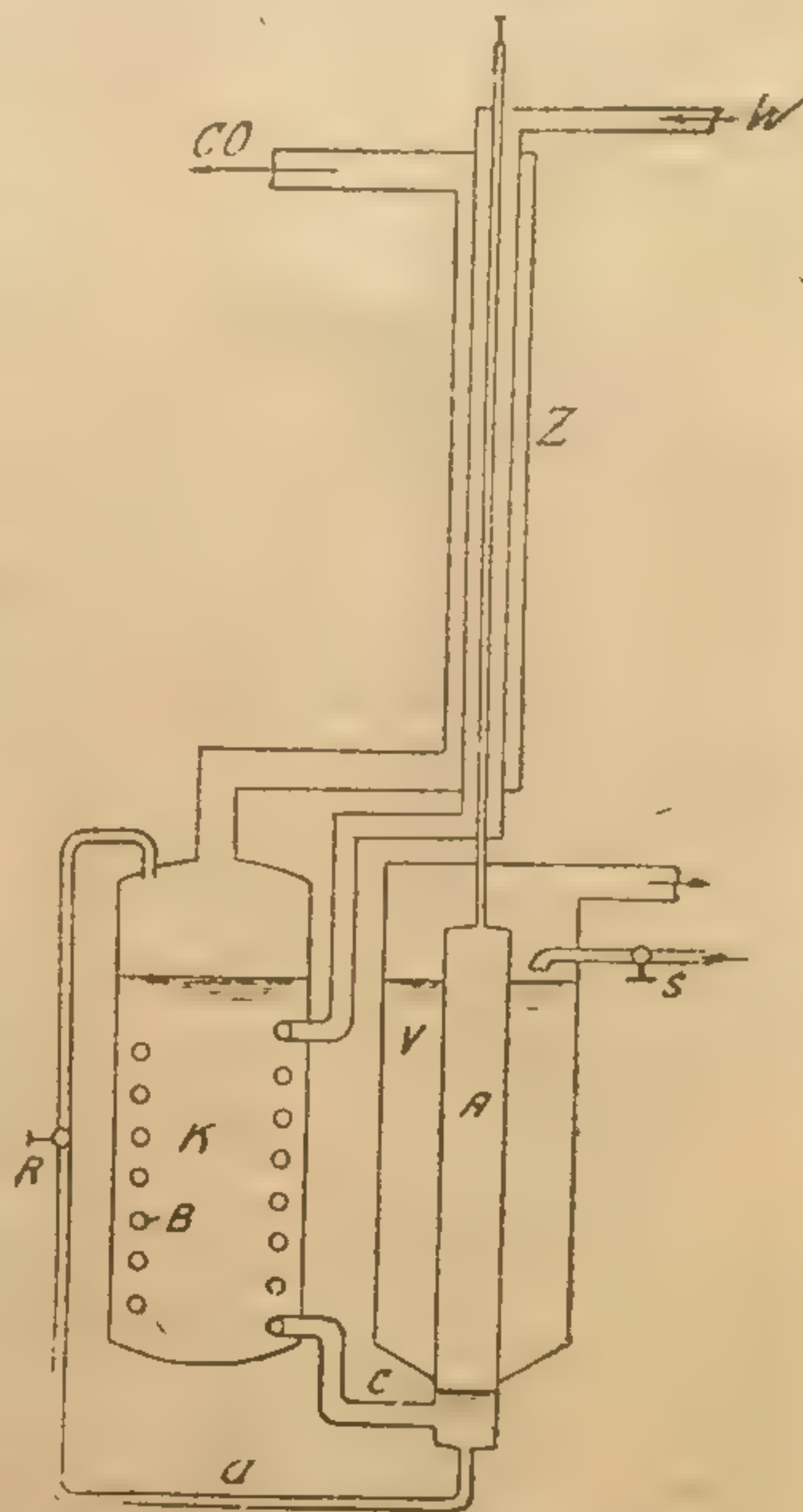


Рис. 77. Схема разделителя в установке Франк-Каро.



Окись углерода, подаваемая на производство фосгена, должна быть свободна от угольной пыли, углекислоты и влажности.

Система очистки газа зависит от способа его получения.

В обычных случаях окись углерода проводится через пылесадитель центробежного или какого-нибудь другого типа, применяемого в газовой технике. Затем газ для промывки пропускают через набитые коксом башни, орошаемые водой.

Для очистки от углекислоты газ пропускают еще через один скруббер, также набитый коксом и орошаемый едким натром.

Очищенный таким образом газ поступает в газголдер.

Хлор, потребляемый в производстве фосгена, не должен содержать значительных количеств углекислоты и должен быть совершенно свободен от влажности.

Современные установки для электролитического получения хлора дают хлор с очень небольшим содержанием углекислоты (1-2%) и поэтому в этом отношении совершенно удовлетворительный для производства фосгена.

Если хлор подается на производство прямо из электролитических ванн, то он должен быть подвергнут осушке обычным образом.

Если же хлорное производство находится вдали от фосгенового, то хлор доставляется в баллонах или цистернах в жидком виде.

Полезно напомнить, что для пуска хлора из баллонов необходимо иметь установку для осторожного подогревания этих баллонов, так как охлаждение, создающееся при выпуске жидкого хлора, обуславливает понижение температуры, достаточное для частичного сжижения хлора, результатом чего является уменьшение тока газа. Величина подогревания должна быть соразмерна с величиной потребного тока хлора.

Окись углерода, прежде чем поступить из газголдера в смеситель, подвергается сушке обычным путем в свинцовых башнях, набитых коксом и орошаемых продажной серной кислотой 92—95% моногидрата.

Затем окись углерода и хлор через газовые счетчики, наполненные серной кислотой, направляются в смеситель газов. Счетчики позволяют регулировать количество составных частей смеси, а также удерживают последние следы влажности в газах.

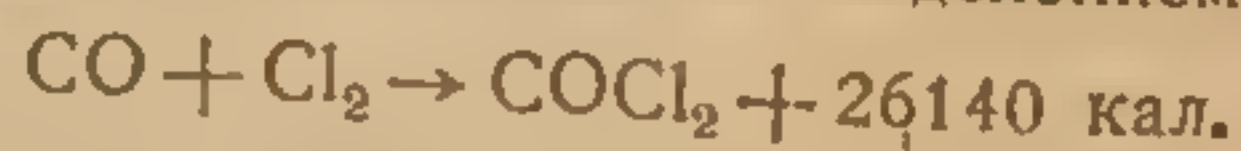
Целесообразная конструкция смесителя изображена на рис. 78.

Смеситель представляет собою свинцовый цилиндр, снабженный диафрагмами *d* для лучшего перемешивания поступающих газов. Диафрагмы представляют собой свинцовые продырявленные листы. Газы поступают отдельно по трубам *B* и *C* и выходят через нижнюю трубу *D*.

При работе на концентрированной окиси углерода в реакцию берется избыток окиси углерода всего лишь в 3% по объему против теории. При работе же с разбавленной окисью углерода берется такой же избыток в 30%.

После смешения газы поступают в катализеры.

Происходящая в катализерах, наполненных активированным углем, реакция между окисью углерода и хлором идет с выделением тепла:



Активированный уголь должен быть тщательно приготовлен из березы, тополя, ивы, вишневых или сливных косточек, а еще лучше из скорлупы кокосовых орехов.

Температурный режим в катализерах поддерживаются, исходя из тех соображений, чтобы, с одной стороны — не снижать температуры до тех пределов, когда скорость реакции сильно уменьшается и газы в катализерах не успевают соединиться, а с другой — не повышать ее до тех пределов, когда диссоциация фосгена на окись углерода и хлор примет значительные размеры.

Рис. 78. Смеситель газов в производстве фосгена. Цилиндр длиной 0,3 м, снабженный диафрагмами. Газы поступают по трубам B и C и выходят через нижнюю трубу D. При работе на концентрированной окиси углерода в реакцию берется избыток окиси углерода всего лишь в 3% по объему против теории. При работе же с разбавленной окисью углерода берется такой же избыток в 30%.



Температура около  $125^{\circ}$  или даже несколько ниже является, повидимому, наилучшей. Температура  $150^{\circ}$  никоим образом не должна быть превзойдена — по немецким данным,  $95^{\circ}$  — по американским данным.

Диссоциация фосгена, как видно из кривой, изображенной на рис. 84, начинается лишь с  $200^{\circ}$ . При этой температуре она имеет еще весьма незначительную величину. Однако, следует иметь в виду, что при общей температуре в катализере, даже не превышающей  $125-150^{\circ}$ , нельзя избежать в отдельных точках катализатора сильного перегрева, значительно превышающего указанную температуру.

Выделяющаяся при реакции теплота повышает температуру в катализерах значительно выше указанных пределов и поэтому катализеры должны быть снабжены охлаждающими приспособлениями.

Когда фосген производится с разбавленной окисью углерода, то катализеры имеют весьма значительный объем.

Схема такого катализера изображена на рис. 79.

Он имеет вид башни в 9-10 м высотой и в 1 м диаметром. Башня охлаждается снаружи текущей водой *a*. Вся башня сделана из свинца и разделена на секции *b*, например, на 6 секций. В каждой секции на дырчатом дне находится катализатор. Смесь газов поступает снизу башни. Когда заложен свежий катализатор, главная зона реакции находится в нижней секции. Как только катализатор в этой секции теряет свою активность, главная зона реакции подымается в следующую секцию и т. д., пока зона реакции не подымется в самую верхнюю секцию. Тогда образование фосгена заметно уменьшается и необходимо заменить активированный уголь.

Как правило, 1 кг хорошо активированного угля достаточно, чтобы дать 2 тонны фосгена без потери активности катализатором.

Катализеры американского типа для работы с разбавленной окисью углерода представляют собой резервуары в 3,5 м

длиной, 0,3 м шириной и 0,6 м высотой. Они сделаны из железа и выложены изнутри графитом. В головных резервуарах реакция идет при температуре завода. В них получается около 80% фосгена. Затем газ поступает в подобные же резервуары, опущенные в ванны с горячей водой, где реакция заканчивается.

При работе на концентрированной окиси углерода катализеры значительно менее объемисты и должны быть снабжены более сильными охлаждающими приспособлениями.

Срок службы катализатора в этом случае значительно больше.

Старый тип такого катализера представляет собой свинцовый цилиндр с двумя ложными днами. На одном из них находится змеевик для водяного

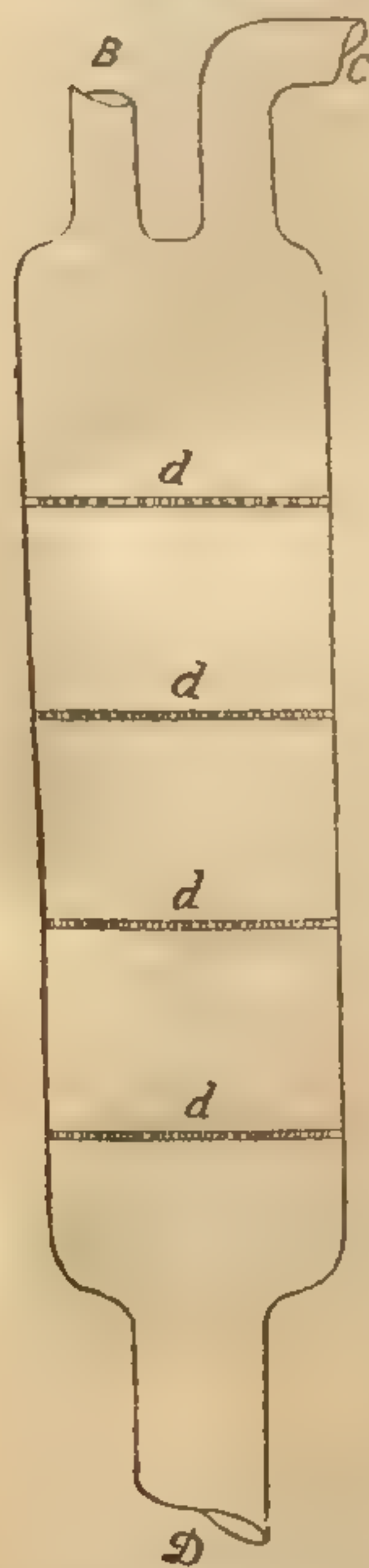


Рис. 78. Смеситель газов в производстве фосгена.

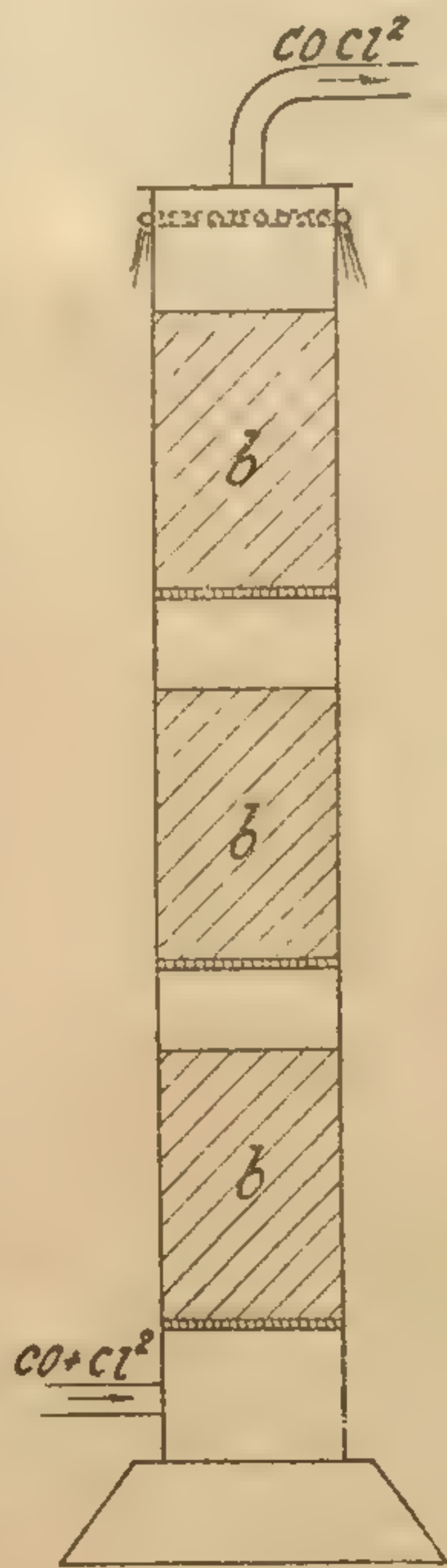


Рис. 79 Катализер в производстве фосгена



охлаждения, покрытый тонким слоем катализатора. Главная же масса катализатора находится на втором ложном дне, на котором поставлены также вертикальные змеевики.

Катализеры такого рода для той же производительности, что и упомянутые выше, имеют 1,2—2 м в диаметре и 1 м в высоте.

Новый тип катализера, изображенный в продольном разрезе на рис. 80, представляет собой свинцовый цилиндр с двумя горизонтальными перегородками внутри, отстоящими от дна цилиндра на 8 см. В отверстия этих перегородок впаиваны трубы *b*, наполненные катализатором. Смесь газов поступает в *B*, заполняет камеру, образованную дном цилиндра и перегородкой, и через мелкие отверстия в трубах *b* проходит в катализатор, выходя у *C*.

Вода движется в противоположном направлении, поступая у *M* и выходя у *N*. Таким образом достигается очень хорошее охлаждение катализера.

Газы покидают катализеры, будучи нагреты до 125—150°. Из этих газов должен быть выделен фосген.

Выделение фосгена производится различно в зависимости от того, полу-

чается ли фосген на разбавленной или на концентрированной окиси углерода.

Выделение фосгена при работе на разбавленной окиси углерода видно из рис. 81, представляющего схему английского завода, работавшего именно таким образом.

Выходящие из катализера *11* газы охлаждаются в холодильнике *12*, где циркулирует раствор хлористого кальция, охлажденный до —20°. Здесь газы

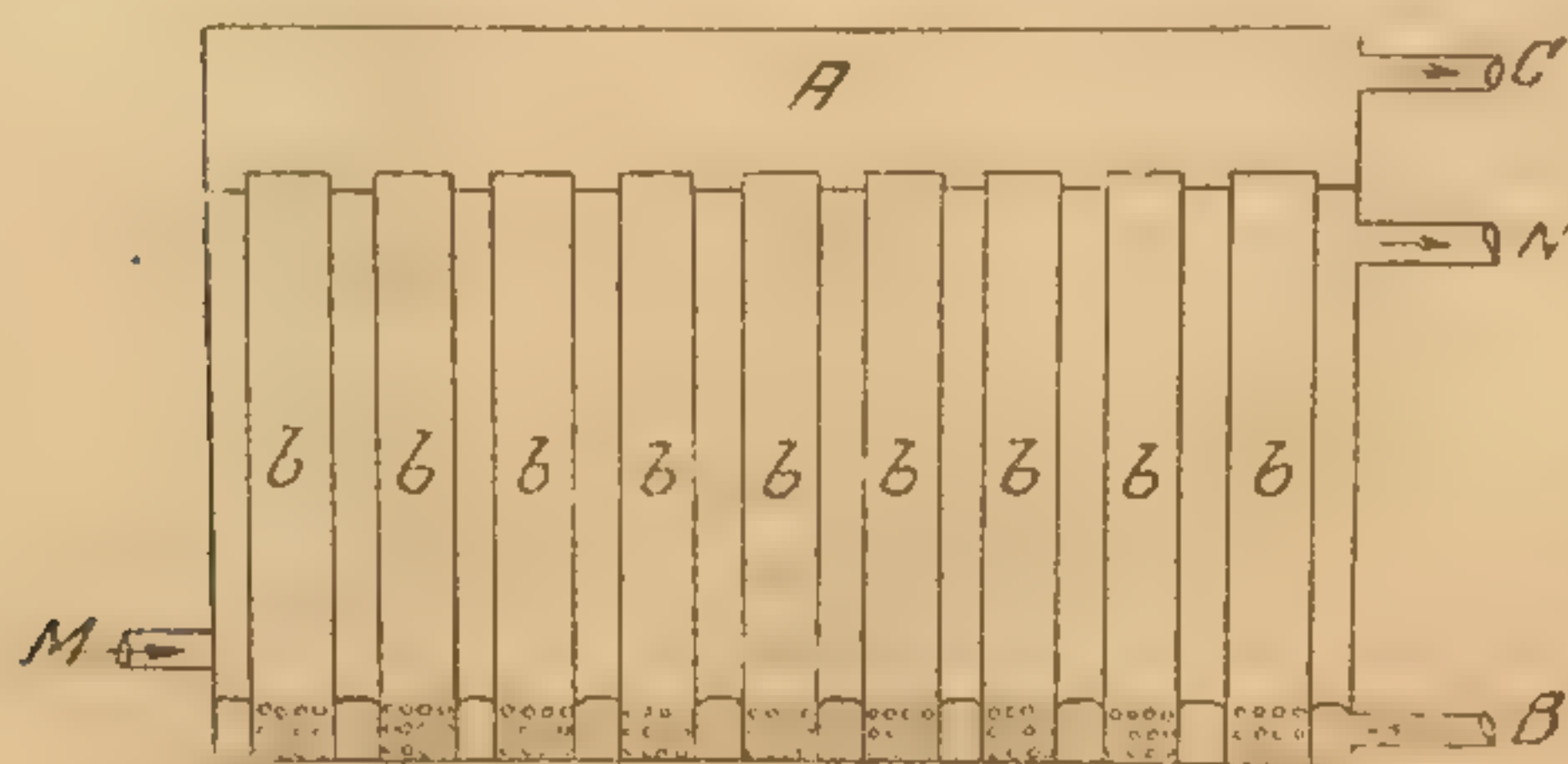


Рис. 80. Продольный разрез катализера нового типа в производстве фосгена.

подвергаются первоначальному охлаждению в пределах от —8 до —10°. После этого газы поступают в набивную коксом башню *13*, орошаемую сверху охлажденным тетрахлорэтаном. Здесь происходит полное поглощение фосгена тетрахлорэтаном. Из поглотителя через трубу *23* выходит лишь избыток окиси углерода и азот, отводимые в боров котельной.

Тетрахлорэтан, насыщенный фосгеном, стекает в свинцовый резервуар *14*, где подвергается нагреванию. Выделяющийся при этом из резервуара газ содержит 99—100% фосгена и поступает для предварительного охлаждения и выделения увлеченных паров тетрахлорэтана в водяные холодильники *15* и *16*. В последнем конденсируются полностью пары тетрахлорэтана, который по трубе *24* поступает обратно в резервуар *14*. Из этого резервуара тетрахлорэтан насосом *18* через водяной холодильник *17*, грязеуловитель *19* и рассольный холодильник *20* подается вновь в башню для поглощения.

Пары же фосгена из холодильника *16* поступают в рассольный холодильник *21*, откуда сжиженный фосген поступает в сборник жидкого фосгена *22*.

Немецкая фабрика фосгена в Магдебурге прибегала к поглощению фосгена хлорбензолом, охлажденным до —5° (245). Поглощение может вестись также при помощи толуола или ксилола.

При работе на концентрированной окиси углерода фосген оказывается неразбавленным посторонними газами, и сжижение его поэтому значительно более просто.



- 1.- Генератор
- 2.- Пылеуловитель
- 3.- Промывка газа водой
- 4.- Эксгаустер
- 5.- Газгольдер
- 6-7.- Сушильные башни

- 8.- Реометры
- 9.- Баллоны с хлором
- 10.- Смеситель
- 11.- Катализер
- 12.- Холодильник
- 13.- Башня, орошаемая тетраэдратом
- 14.- Свинцовый резервуар

- 15.- Водяные холодильники
- 16.- Водяные холодильники
- 17.- Насос
- 18.- Грязеуловитель
- 19.- Рассольный холодильник

- 20.- Холодильник глубокого охлаждения
- 21.- Сборник жидкого фосгена
- 22.- Отводная труба в даров котельной
- 23.- Трубопровод от холодильн. 16 к резервуару 14.

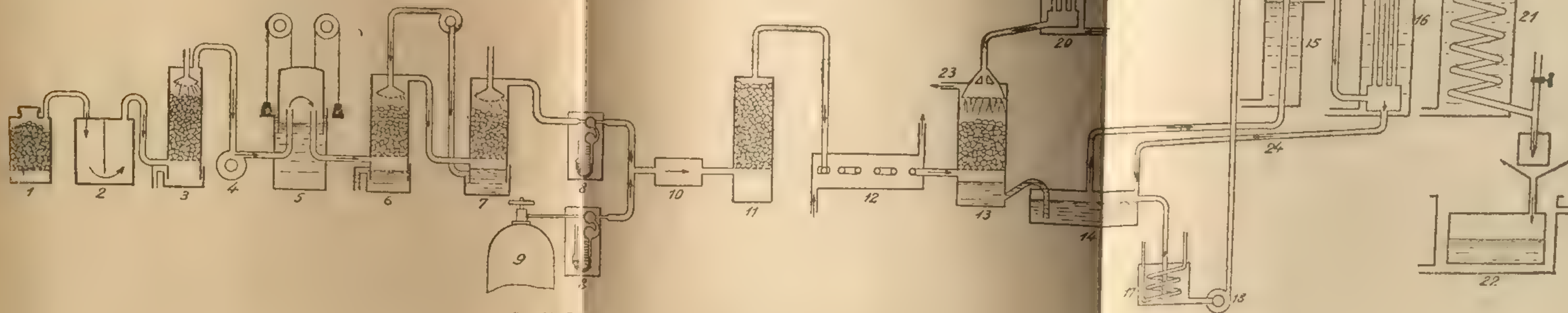


Рис. 81. Схема английской установки для получения фосгена с разбавленной окисью углерода.



- 1.- Генератор
- 2.- Пылеуловитель
- 3.- Промывка газа водой
- 4.- Эксгаустер
- 5.- Газгелдер
- 6.- } Сушильные башни
- 7.- }

- 8.- Реометры
- 9.- Баллоны с хлором
- 10.- Смеситель
- 11.- Катализер
- 12.- Холодильник
- 13.- Башня, орошаемая тетрахлорэтаном
- 14.- Свинцовый резервуар

- 15. } Водяные холодильники
- 16. }
- 17. }
- 18.- Насос
- 19.- Грязеуловитель
- 20.- Рассольный холодильник

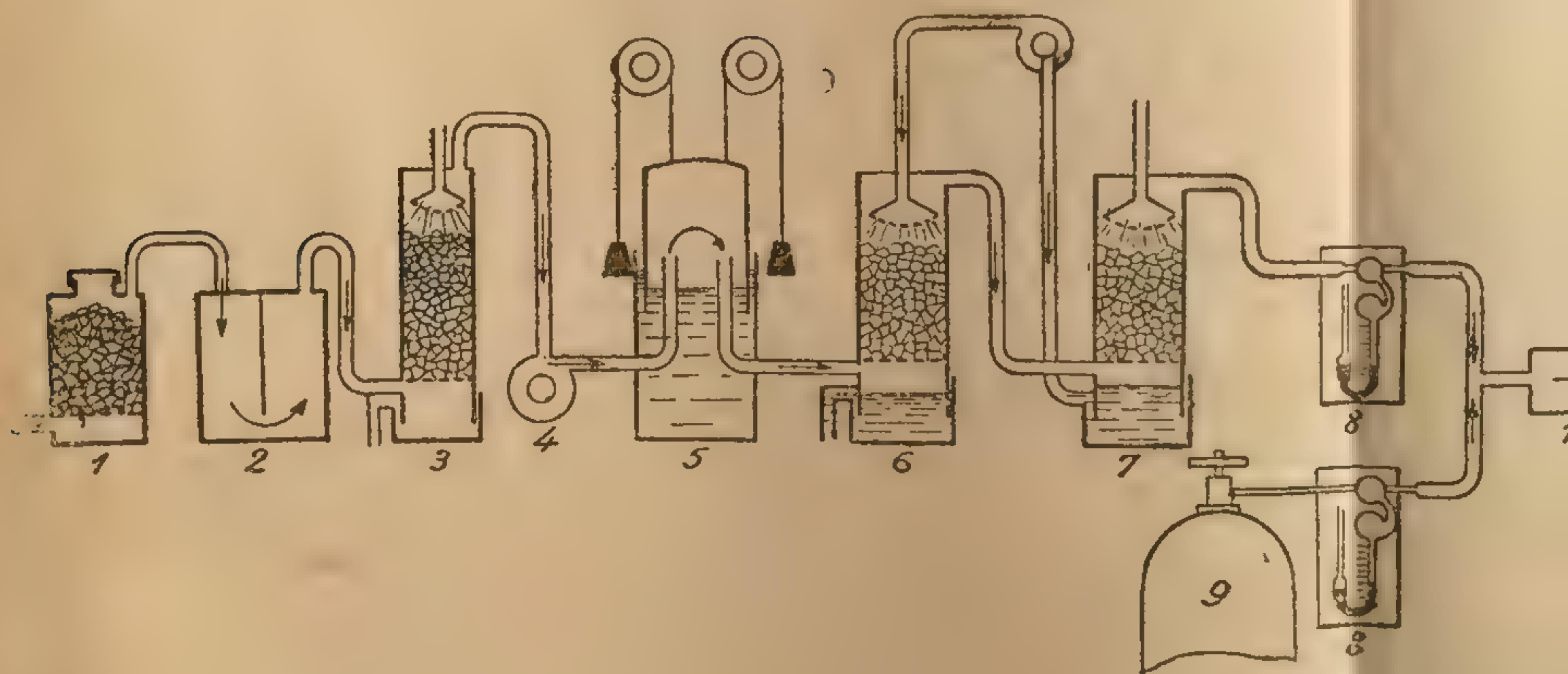


Рис. 81. Схема английской



Геометры  
Баллоны с хлором  
Смеситель  
Катализер  
Холодильник

Башня, орошаемая тетрахлорэтаном  
Свинцовый резервуар

15. } Водяные холодильники  
16. }  
17. }

18. - Насос

19. - Грязеуловитель

20. - Рассольный холодильник

21. - Холодильник глубокого охлаждения

22. - Сборник жидкого фреона

23. - Отводная труба в баров котельной

24. - Трубопровод от холодильн. 16 к резервуару 14.

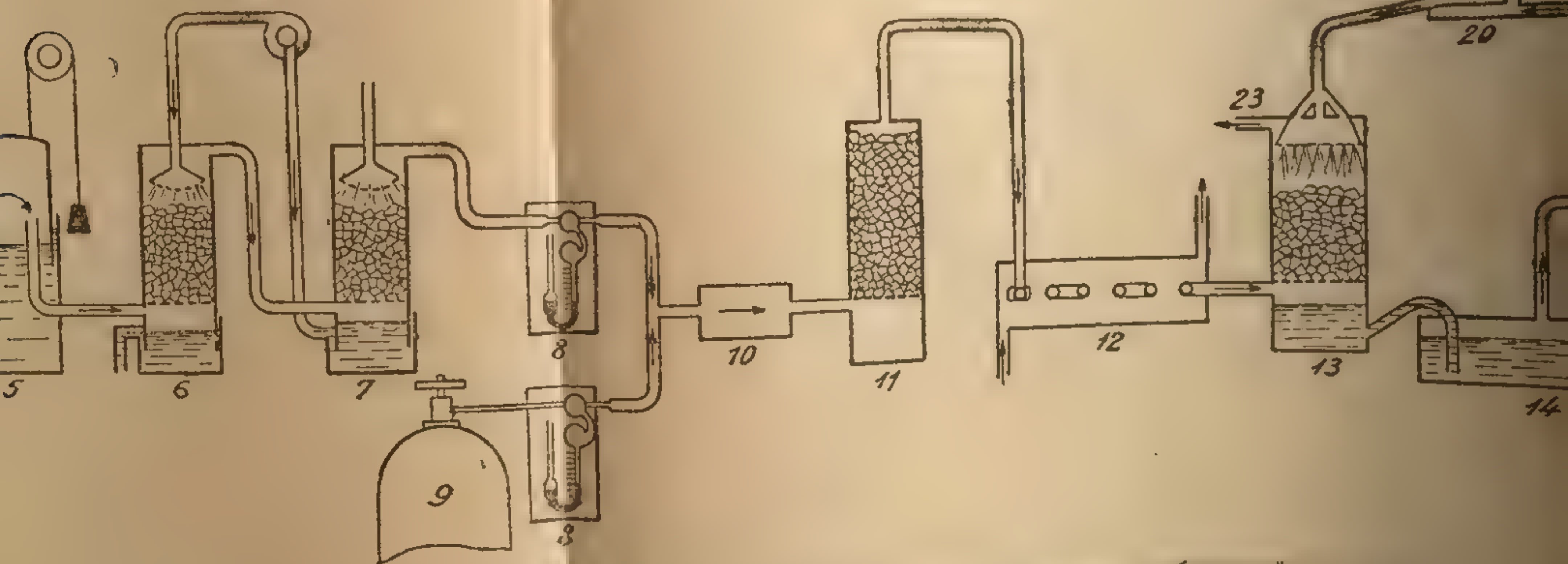
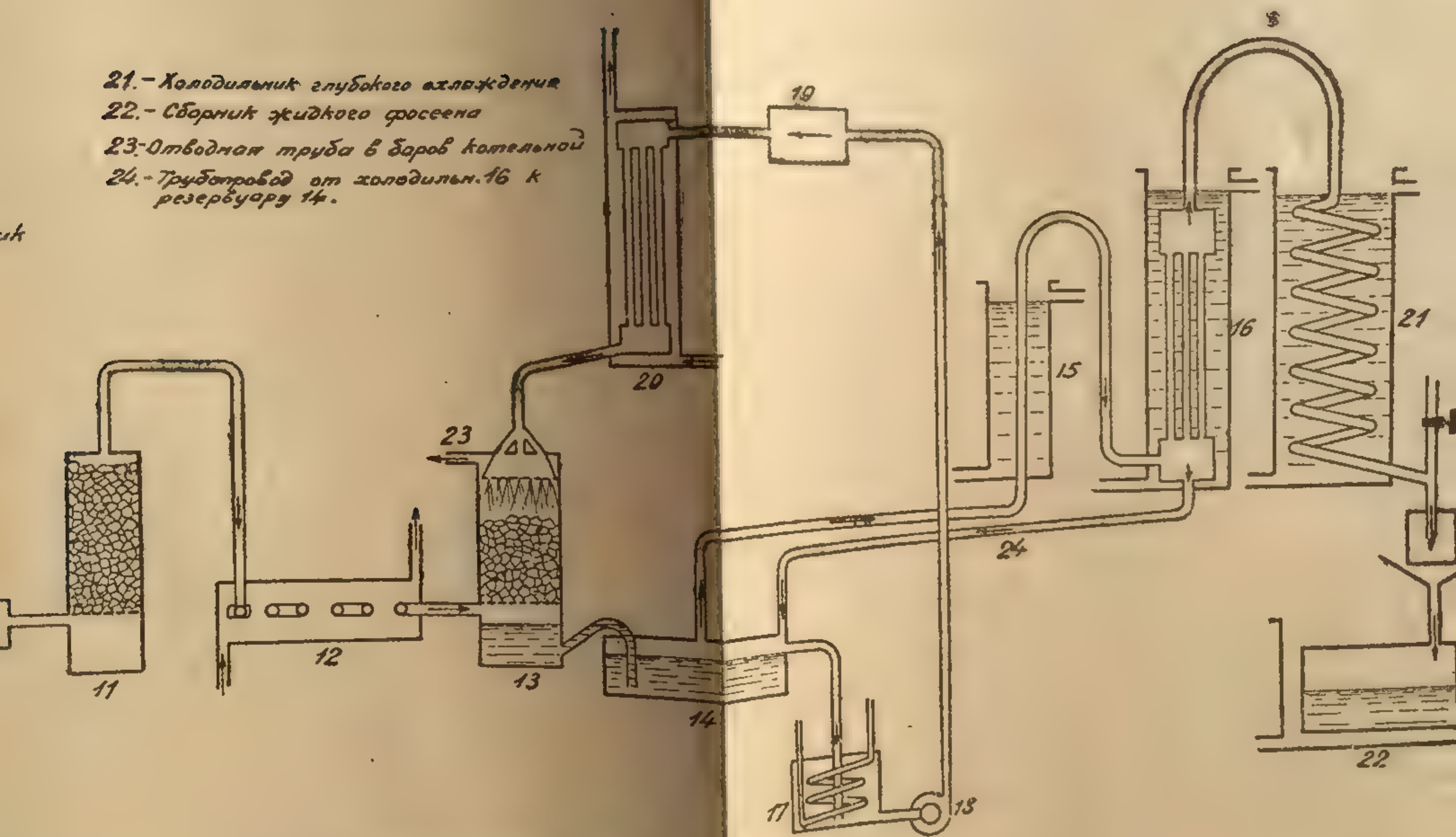


Рис. 81. Схема английской установки для получения фосгена с разбавленной окисью углерода.



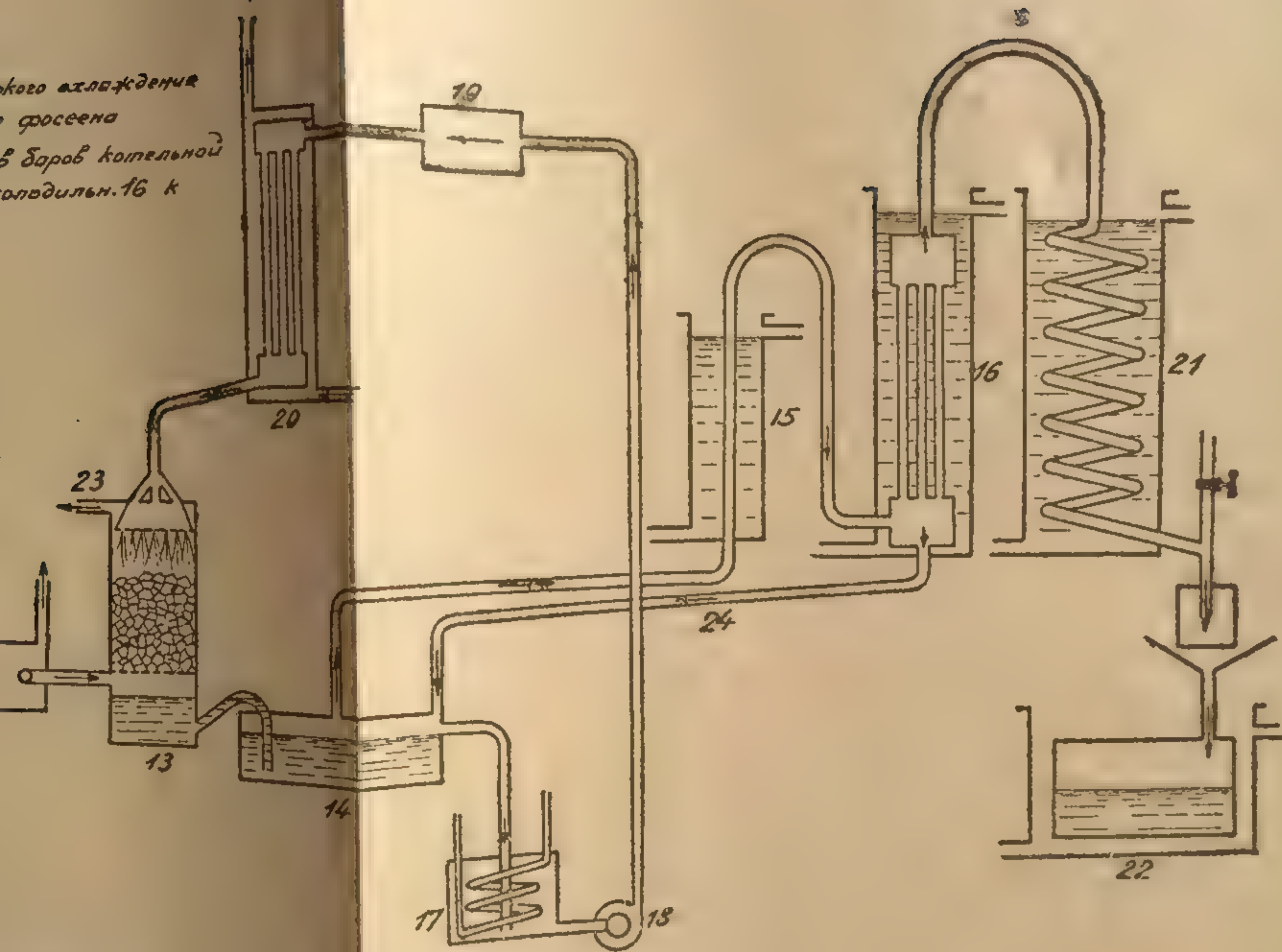
- 21.- Холодильник глубокого охлаждения  
 22.- Сборник жидкого фосгена  
 23.- Отводная труба в даров котельной  
 24.- Трубопровод от холодильн. 16 к резервуару 14.



аппаратуры для получения фосгена с разбавленной окисью углерода.



кого охлаждения  
 просеена  
 в баров котельной  
 холодильн. 16 к



збавленной окисью углерода.



Выходящий из катализаторов фосген охлаждается в водяном холодильнике до  $25-40^{\circ}$ , а затем поступает в холодильник со свинцовыми змеевиками, охлаждаемыми раствором хлористого кальция при  $-25^{\circ}$ , где сжижается не менее 90% фосгена. Оставшийся же фосген может быть выделен из отходящих газов поглощением тетрахлоэтаном или другим подходящим поглотителем.

Американцы пропускали эти газы, содержащие несконденсировавшийся фосген, через железные трубки, наполненные белым мышьяком и активированным углем и нагреваемые до  $200-260^{\circ}$ . При этом образуется треххлористый мышьяк, имеющий большое применение в военно-химической практике (238).

Во Франции для сжижения фосгена использовался холод, получающийся при испарении хлора ( $-32^{\circ}\text{C}$ ). С этой целью жидкий хлор до пуска на производство фосгена проходил целую сеть змеевиков, в которых испарялся.

Выделение фосгена после катализаторов можно производить также путем поглощения его активированным углем или силикогелем с последующей отгонкой фосгена нагреванием в вакууме (240).

Фосген разливается в такие же баллоны, какие применяются для хлора. Перед наполнением фосгеном баллоны тщательно высушиваются (при температуре  $500^{\circ}$ ) при открытых вентилях. Затем из баллонов выкачивают воздух и в охлаждаемые баллоны наливают фосген.

Баллоны для фосгена совершенно аналогичны баллонам для хлора. Для них существуют те же правила испытания и наполнения.

Небольшие количества фосгена хранятся в запаянных склянках или в 20%-ном растворе толуола.

Сравнивая 2 метода получения фосгена — с разбавленной окисью углерода и концентрированной, следует отдать решительное предпочтение последнему.

Первый метод имеет некоторые преимущества в начальной стадии производства при получении окиси углерода, так как не требует затраты кислорода и очень высоких сортов кокса. Но зато в других стадиях производства он требует более громоздкой аппаратуры и большей затраты материалов, что видно из следующей таблицы, показывающей расход материалов на 1 тонну фосгена при работе с разбавленной окисью углерода (I) и концентрированной окисью углерода (II):

|                       | I           | II         |
|-----------------------|-------------|------------|
| Хлор . . . . .        | 900 кг      | 750 кг     |
| Кокс . . . . .        | 400 "       | 270 "      |
| Тетрахлорэтан . . . . | 100 "       | 10 "       |
| Воздух . . . . .      | 1155 куб. м | —          |
| Кислород . . . . .    | —           | 250 куб. м |

Кроме того, фосген, получаемый по способу (I), содержит в качестве примеси до 3% хлора, а по способу (II) не более 1,5%.

Контроль производства фосгена. Этот контроль состоит:

- 1) в анализе газов, отходящих из генератора,
- 2) в анализе газов, поступающих в катализер,
- 3) в анализе газов, отходящих из катализера,
- 4) в анализе последних газов, выделяющихся из холодильника,
- 5) в анализе готового продукта, состоящем из:
  - а) определения точки кипения,
  - б) определения свободного хлора,
  - в) определения свободной соляной кислоты.



# СВОЙСТВА ФОСГЕНА.

Физические. Фосген при обычной температуре — газ с характерным запахом. Жидкий фосген кипит при температуре  $8,2^{\circ}\text{C}$ .

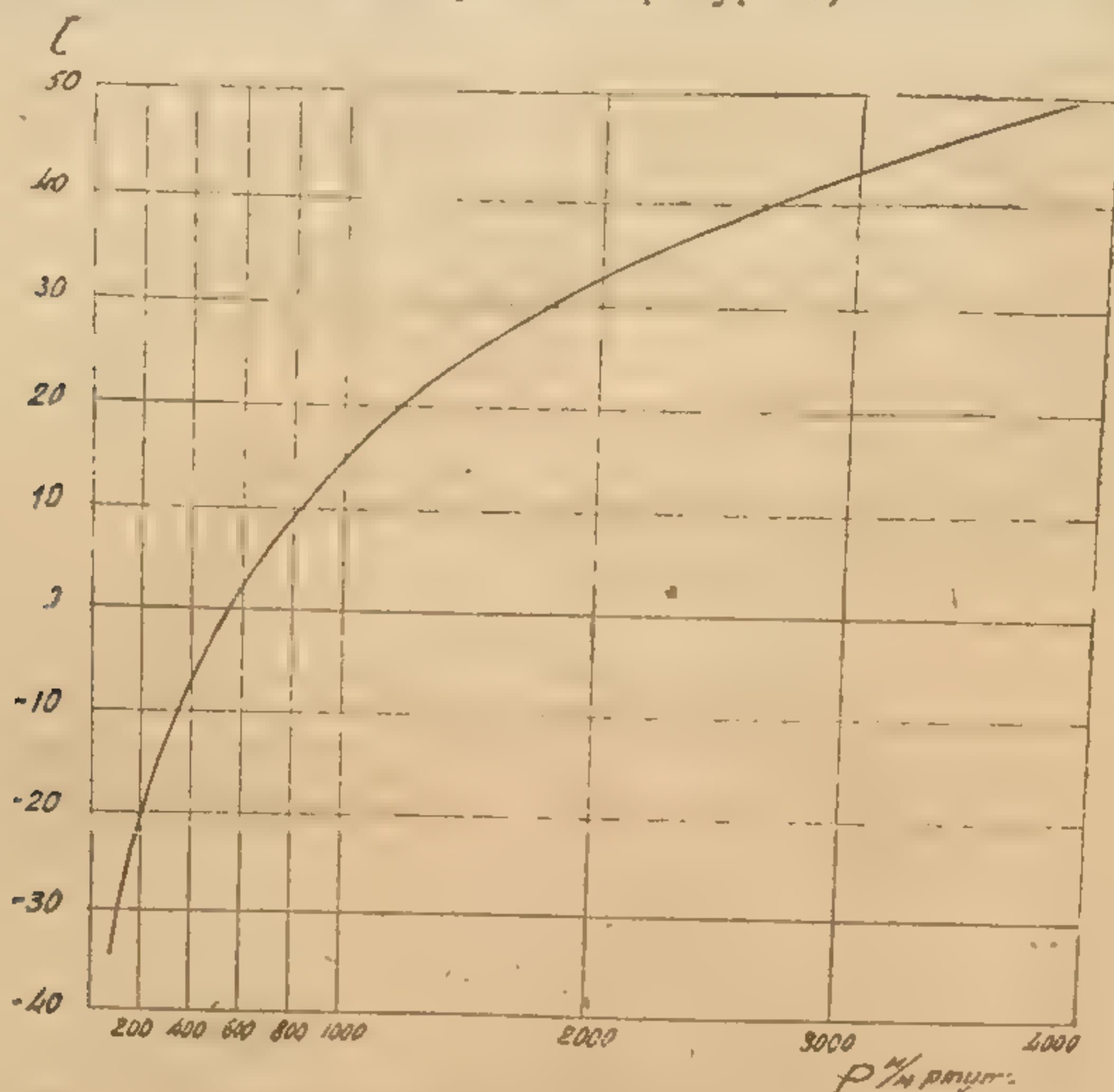


Рис. 82. Изменение упругости паров фосгена с изменением температуры.

При очень сильном охлаждении фосген застывает в белоснежную кристаллическую массу с точкой плавления  $-126^{\circ}$ . Критическая температура фосгена  $181,75^{\circ}$ , критическое давление —  $55,3$  атм.

1 л газообразного фосгена весит  $4,4$  г, т.-е. он в  $3,5$  раза тяжелее воздуха.

Упругость паров фосгена  $p$  в мм ртут. при температурах  $t$  дана в следующей таблице.

ТАБЛИЦА 30.

Упругость паров фосгена при различных температурах (245, 246).

| $t^{\circ}$ | $p$   | $t^{\circ}$ | $p$   | $t^{\circ}$ | $p$     | $t^{\circ}$ | $p$     |
|-------------|-------|-------------|-------|-------------|---------|-------------|---------|
| $-86,41$    | 2,0   | $-19,43$    | 232,3 | $-2,34$     | 428,6   | 20,9        | 1 222,0 |
| $-64,03$    | 21,4  | $-17,09$    | 261,2 | 0           | 556,5   | 21,4        | 1 239,0 |
| $-40,26$    | 32,8  | $-14,62$    | 296,1 | 9,5         | 814,5   | 21,5        | 1 240,0 |
| $-31,28$    | 126,6 | $-11,81$    | 334,5 | 11,5        | 994,0   | 23,6        | 1 337,0 |
| $-27,34$    | 160,0 | $-10,38$    | 354,4 | 18,9        | 1 140,0 | 26,7        | 1 485,0 |
| $-26,56$    | 176,5 | $-18,29$    | 394,8 | 19,7        | 1 169,0 | 27,9        | 1 540,0 |
| $-22,47$    | 233,3 | $-5,18$     | 446,5 |             |         |             |         |

Изменение упругости паров фосгена с изменением температуры иллюстрируется кривой, изображенной на рис. 82.



Вычисление упругости пара фосгена может быть произведено по формуле (246):

$$\lg p = 4,4659 - \left( \frac{1207,9}{T} \right) \left( \frac{13297}{T^2} \right),$$

или для температурного интервала от  $-15^\circ$  до  $23^\circ$  по формуле (247):

$$\lg p = 7,5595 - \frac{1326}{T}.$$

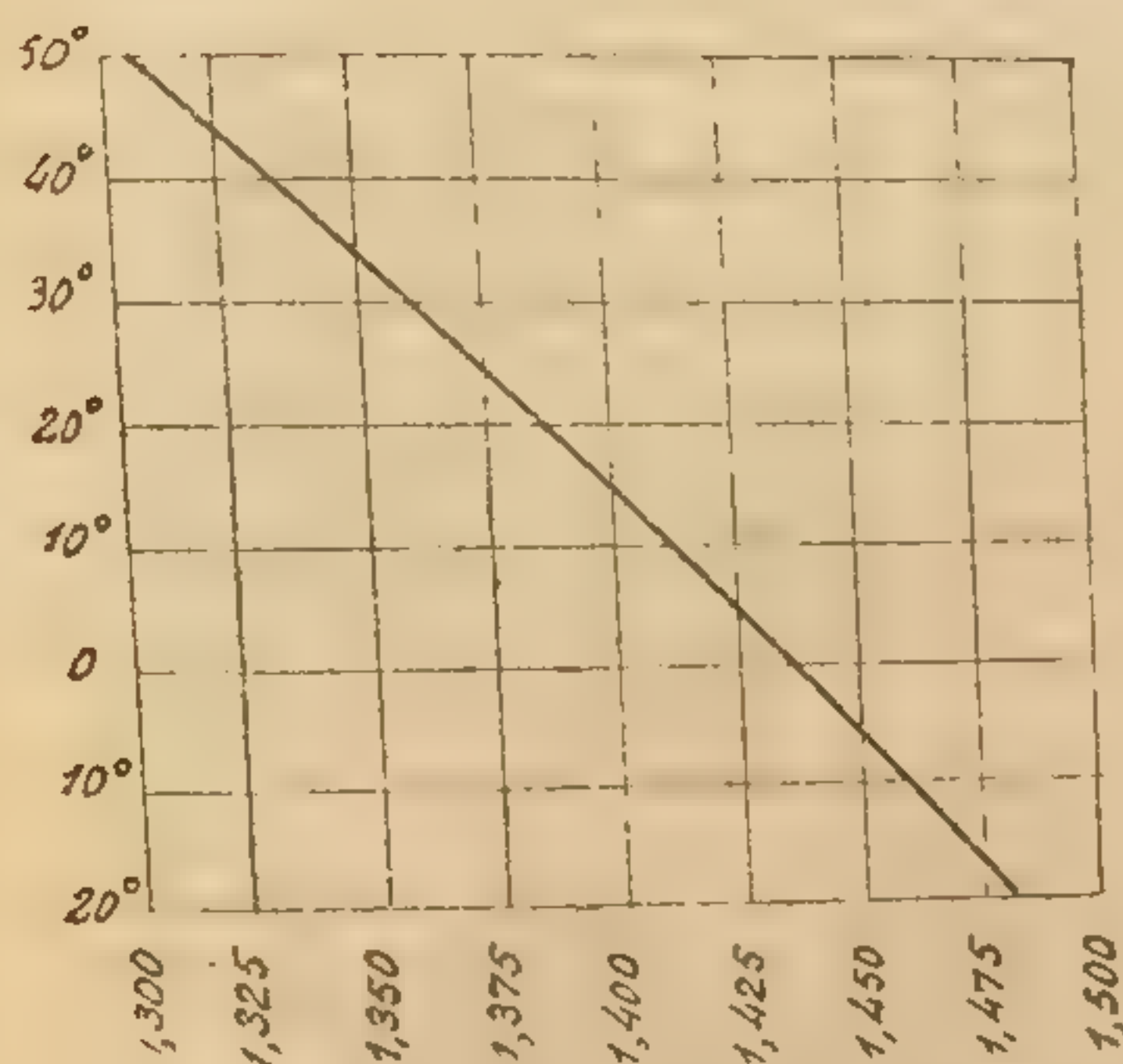


Рис. 83. Изменение плотности фосгена с изменением температуры.

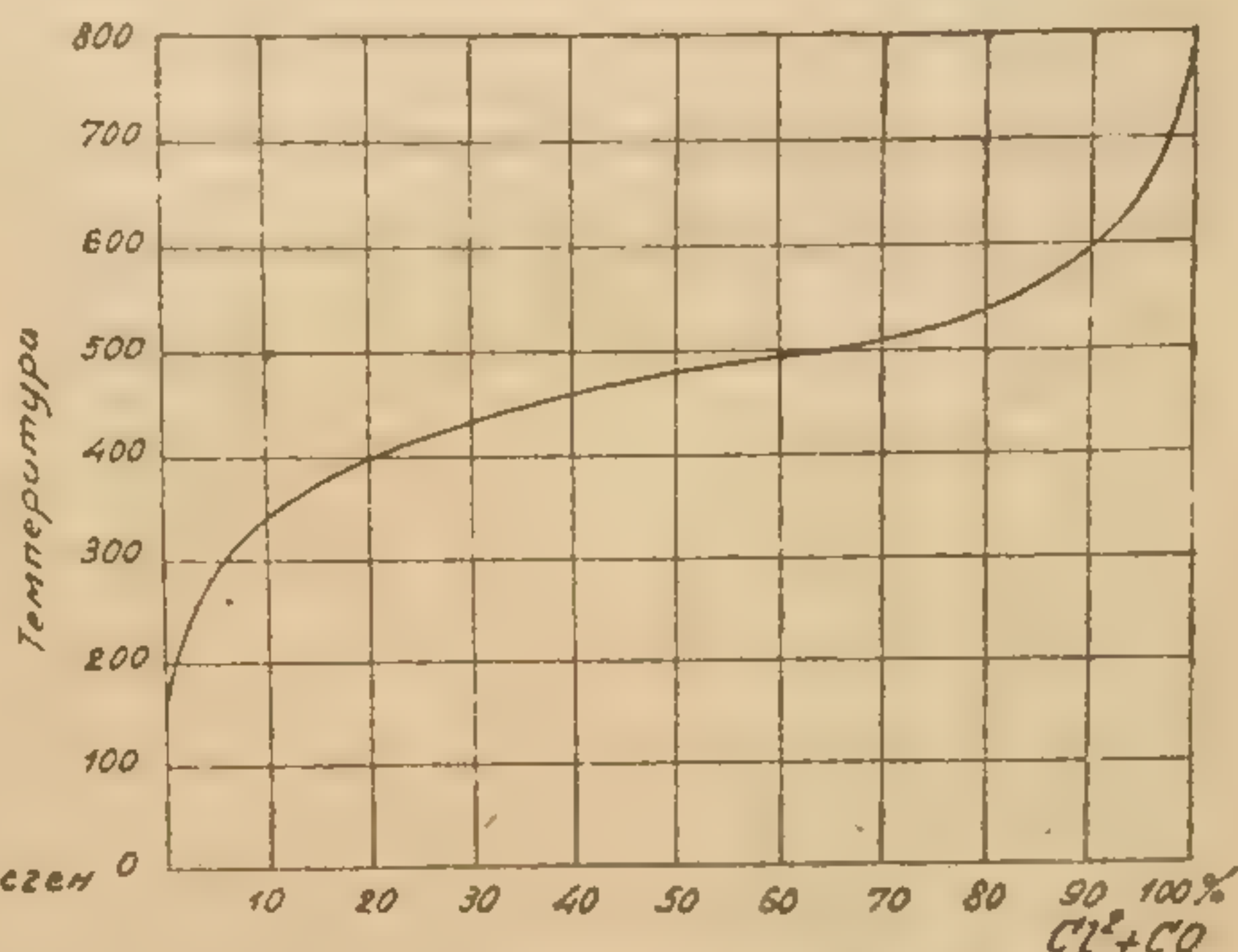


Рис. 84. Кривая диссоциации фосгена.

Упругость паров смеси 60% фосгена и 40% хлора  $p$  в атмосферах при различных температурах  $t^\circ$ .

| $t^\circ$ | -2  | +2   | 9    | 16   | 25   |
|-----------|-----|------|------|------|------|
| $p$       | 2,3 | 2,85 | 3,65 | 4,40 | 5,70 |

Теплота испарения жидкого фосгена 50 калорий, для технического продукта — 55 калорий. Удельная теплота — 0,243 калории.

Ниже приводится таблица плотностей жидкого фосгена ( $d$ ) при различных температурах ( $t$ ).

ТАБЛИЦА 31.

Плотности жидкого фосгена при различных температурах.

| $t^\circ$ | $d$    | $t^\circ$ | $d$    |
|-----------|--------|-----------|--------|
| -40       | 1,5011 | 20        | 1,3760 |
| -30       | 1,4815 | 30        | 1,3518 |
| -20       | 1,4615 | 40        | 1,3262 |
| -10       | 1,4411 | 50        | 1,3000 |
| 0         | 1,4203 | 60        | 1,2734 |
| -10       | 1,3987 |           |        |



Изменения плотности жидкого фосгена с температурой иллюстрируется кривой, изображенной на рис. 83,

Поверхностное натяжение фосгена при 0° — 34,6 дин/см.

Коэффициенты расширения жидкого фосгена:

|                   |          |
|-------------------|----------|
| При 10° . . . . . | 0,001561 |
| 30° . . . . .     | 0,001771 |
| 55,25° . . . . .  | 0,002221 |

При нагревании фосгена, начиная с 200°, он диссоциирует на хлор и окись углерода. При 800° — диссоциация полная (239, 248 — 251).

Кривая диссоциации фосгена изображена на рис. 84.

Фосген трудно растворим в воде (2 объема) и очень хорошо — в ледяной уксусной кислоте.

Растворимость в других растворителях приведена ниже, где  $t$  — температуры,  $v$  — объемы.

ТАБЛИЦА 32.  
Растворимость фосгена.

| Название растворителя                     | $t^\circ$ | $v$   | $t^\circ$ | $v$   | $t^\circ$ | $v$   | $t^\circ$ | $v$   |
|---|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| Толуол . . . . .                          | 17        | 244,7 | 23,5      | 124,2 | 30,5      | 79,39 | 31,4      | 79,38 |
| Ксилол . . . . .                          | 12,3      | 457,3 | 16,4      | 225,6 | 16,9      | 217,9 | 23,8      | 103,4 |
| Нитробензол . . . . .                     | 16,8      | 106,4 | —         | —     | —         | —     | —         | —     |
| Нитробензол - хлорна-<br>фгалин . . . . . | 17,0      | 104,5 | —         | —     | —         | —     | —         | —     |
| Хлорбензол . . . . .                      | 12,3      | 422,1 | 16,6      | 204,1 | 16,7      | 221   | 24,2      | 99,9  |
| Тетрахлорэтан . . . . .                   | —         | —     | 16,8      | 149,7 | 25,1      | 89,4  | 29,9      | 24,9  |

Фосген также хорошо растворим в хлористом мышьяке (в одном объеме  $AsCl_3$ , 100 объемов  $COCl_2$ ), монохлористой сере  $S_2Cl_2$  и в хлороформе.

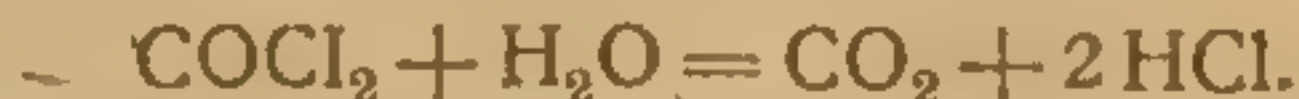
В свою очередь, фосген является хорошим растворителем для многих органических соединений, в том числе и О. В. (хлорпикрин, иприт, дифенилхлорарсин и др.).

Фосген хорошо растворяет хлор: при 0° 6,63%, при 15° 25,57%.

Химические свойства. Фосген, являясь хлорангидридом кислоты, подобно всем другим хлорангидридам, весьма реакционноспособен.

Мы рассмотрим здесь лишь наиболее интересные для нас реакции этого О. В.

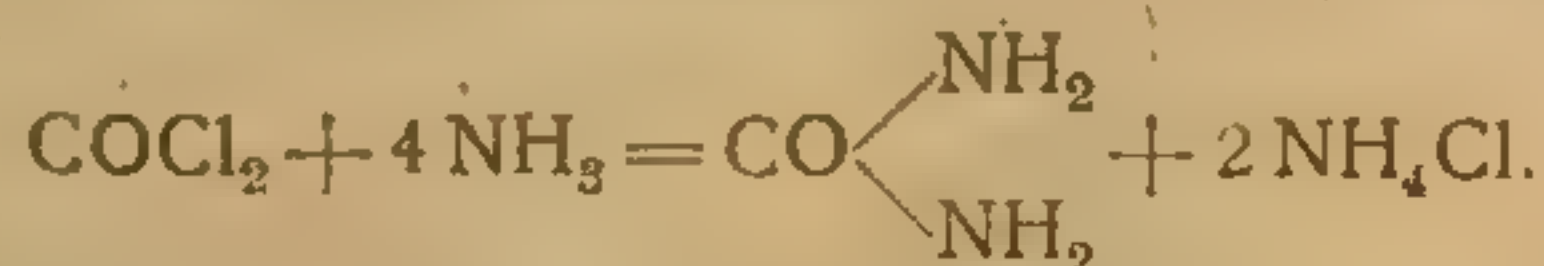
Фосген разлагается при действии холодной воды довольно медленно, а горячей — значительно быстрее, по уравнению:



С едкими щелочами фосген реагирует значительно энергичнее:



С аммиаком фосген энергично реагирует, образуя мочевины:

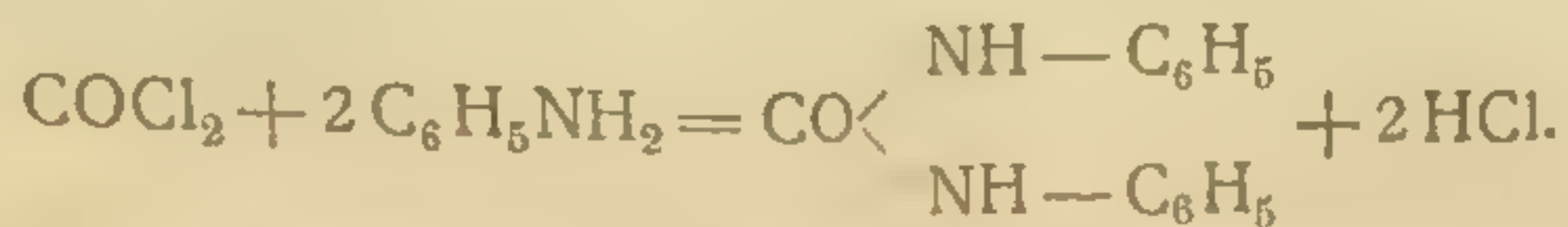


Указанные реакции, приводящие к образованию нетоксичных продуктов, указывают на легкую нейтрализуемость фосгена.



Фосген реагирует также с замещенными аммиаков — аминами как жирного, так и ароматического ряда.

Так, например, с анилином фосген дает дифенилмочевину (карбанилид) (252, 253):

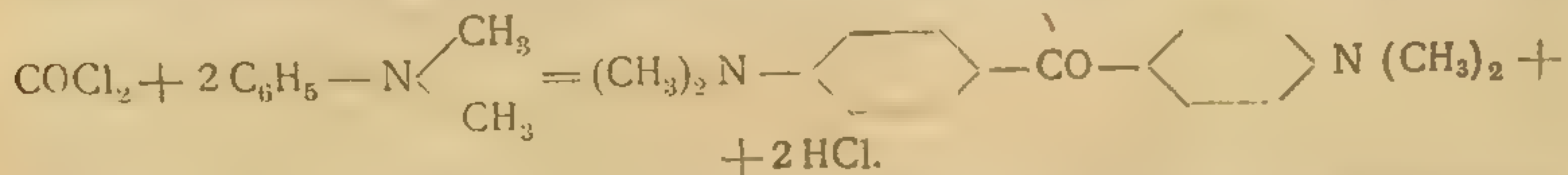


Реакция эта протекает количественно с образованием осадка — белых кристаллов дифенилмочевины, с т. пл.  $235^\circ$  и может служить для количественного определения фосгена (254, 255).

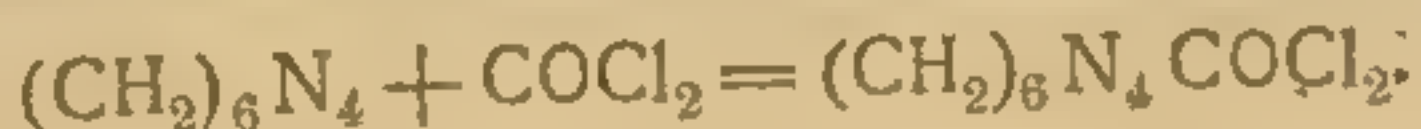
Однако, при пропускании фосгена в расплавленную хлористоводородную соль анилина образуется не дифенилмочевина, а фенилизотиоцианат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CO}$  (256).

Еще более чувствительной является реакция фосгена с р-фенетедином — амино-этоксibenзолом (257).

С диметиланилином фосген реагирует уже при обыкновенной температуре, образуя тетраметилдиамино-бензофенон, так называемый кетон Михлера имеющий применение в производстве красок (258):

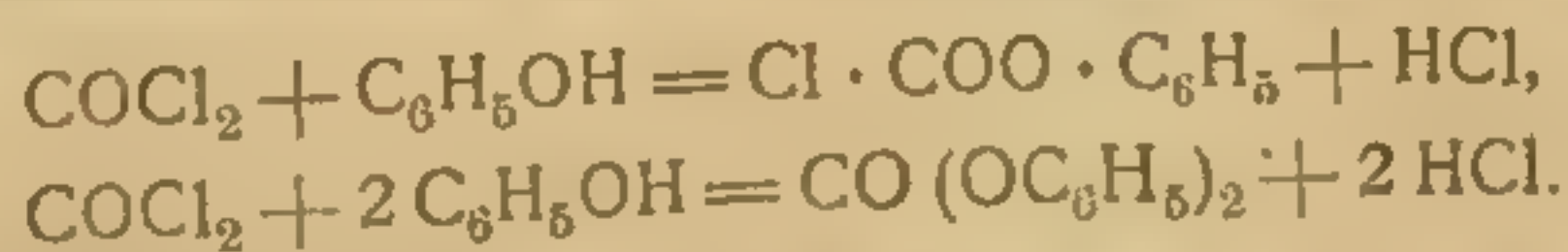


С третичными аминами фосген образует легко продукты присоединения. Так, например, гексаметилентетрамин (уротропин) дает следующую реакцию:



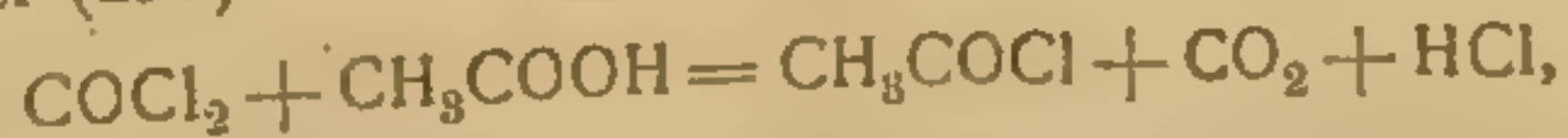
Реакцией этой во время войны пользовались для защиты от фосгена во влажных противогасах.

При действии фосгена на фенол или фенолят натрия образуются фениловый эфир хлоругольной кислоты или фениловый эфир угольной кислоты:

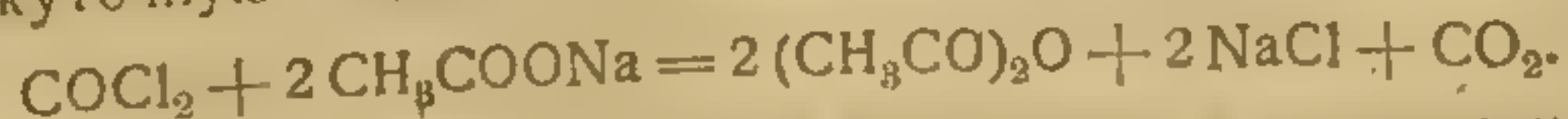


Таким образом, фосген удастся нейтрализовать и при посредстве фенолята натрия.

При действии фосгена на уксусную кислоту при  $110-120^\circ$  образуется хлористый ацетил (259):

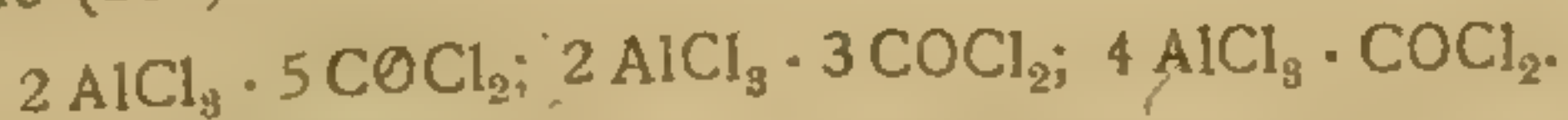


а при действии на обезвоженный уксуснокислый натрий — уксусный ангидрид через промежуточную стадию образования хлористого ацетила:



Уксусный ангидрид имеет большое применение в органической промышленности.

С безводным хлористым алюминием фосген образует комплексы, растворимые в фосгене (260):



Влажный фосген действует на металлы аналогично хлору, хотя и несколько слабее.



Но даже сухой фосген способен действовать в небольшой степени на некоторые металлы. Особенно заметно это действие на свинец и алюминий, в меньшей степени — на медь.

Каучук быстро разрушается фосгеном, особенно жидким.

Фосген может быть смешан с дымообразователями — хлористым оловом, хлористым титаном и хлористым мышьяком, так как не реагирует с ними.

### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФОСГЕНА.

Фосген представляет весьма большой интерес для военно-химического дела, благодаря своей высокой токсичности, проявляющейся уже в концентрациях от 0,02 мг/л. Концентрации от 0,2 до 4 мг/л могут считаться боевыми.

Фосген принадлежит к удушающим веществам, главное его действие — местное поражение дыхательных путей. На ряду с этим фосген обладает также общим действием. Фосген обладает кумулятивными свойствами ( $C \cdot t = 450$ ).

Последующее действие фосгена значительно сильнее начального, так что объект отравления может и не чувствовать, что он отравлен.

Благодаря своей большой плотности, фосген образует весьма стабильное газовое облако.

Впервые фосген был применен немцами для газобаллонной атаки против англичан в декабре 1915 г.

Для газопуска применялась смесь фосгена с хлором, содержащая 20—60% фосгена. Такая смесь даже при низких температурах испаряется достаточно легко. Кроме того, фосген применялся — самостоятельно и в смесях — в архимснарядах и химических минах. Применению фосгена в смесях особенно благоприятствует то обстоятельство, что фосген, как уже было сказано, является хорошим растворителем ряда О. В.

Наконец фосген служит для приготовления другого ценного О. В. — дифосгена.

За время войны произведено фосгена:

|                      |             |
|----------------------|-------------|
| В Германии . . . . . | 11 000 тонн |
| „ Франции . . . . .  | 16 000 „    |
| „ САСШ . . . . .     | 1 617 „     |

К концу войны САСШ сильно развили свою фосгенную промышленность и были готовы выбрасывать на фронт 1 050 тонн фосгена в месяц.

### МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ФОСГЕНА.

Фосген находит себе чрезвычайное разнообразное применение в мирной химической промышленности.

Таблица 33 дает представление о главнейших продуктах, получаемых с участием фосгена.

Кроме того с участием фосгена изготавливается ряд имеющих широкое применение красителей (кристалл-виолет, этил-виолет, гелиндон — желтая, коричневая, оранжевая и ряд других), а также важные лекарственные вещества (дуотал, креозотал, тирезол, аристоксин, эухинин и ряд других).

Фосген находит себе также применение в промышленности по выработке неорганических веществ для получения хлористых солей (261) по реакции:



### АНАЛОГИ ФОСГЕНА.

Из аналогов фосгена отметим бромангидрид угольной кислоты  $\text{COBr}_2$  (262—265). Он образуется при действии серной кислоты на четырех-



ТАБЛИЦА 33.  
Мирное применение фосгена.

| Второй исходный продукт                        | Конечный продукт             | Литературные источники   |
|--|------------------------------|--|
| Уксусная кислота                               | Хлористый ацетил             | Journ. prakt. chem. 2 1,414 (1870)                             |
| Уксуснокислый натрий                           | Уксусный ангидрид            | В. 17, 1285 (1884) нем. пат. 29 669, 163 103, 171 787, 284 617 |
| Метан (в присутствии угля) или $\text{CaCl}_2$ | Хлористый метил              | Нем. пат. 292 089  |
| Диэтиланилин                                   | Централит                    | Нем. пат. 403 507  |
| Бензол   | Бензофенон                   | Америк. патент 1 542 264                                       |
| Бензол   | Хлористый бензоил            | Франц. пат. 532 735  |
| Этилен   | $\beta$ -хлорпропионилхлорид | Англ. пат. 117 362   |

бромистый углерод или непосредственным соединением окиси углерода и брома в присутствии безводного хлористого алюминия.

Может быть также получен нагреванием бромистого оксалила  $(\text{COBr})_2$ .

Бромангидрид угольной кислоты представляет собою жидкость с т. к.  $64,5^\circ$  (с разложением) и уд. вес при  $15^\circ$  — 2,52.

Токсикологический эффект бромангидрида угольной кислоты тот же, что и фосгена. Водой гидролизуетсся с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{HBr}$ , но гораздо медленнее, чем фосген. Устойчив к термическим влияниям, если чист, но примеси вызывают каталитическое разложение его при нагревании.

$\text{COCIBr}$  также известен (262, 266). Он образуется действием  $\text{AlBr}_3$  на фосген и представляет собою жидкость с т. к.  $25^\circ$  и уд. вес при  $15^\circ$  — 1,82.

$\text{COCNCl}$  не может быть получен действием цианистых солей на фосген. Для его получения предложен сложный обходный путь. Соединение — жидкость с т. к.  $126-128^\circ$  (267).

$\text{CO}(\text{CN})_2$  не известен. Описан лишь его полимер  $[\text{CO}(\text{CN})_2]_x$ , представляющий желтое кристаллическое вещество, получаемое действием электрического разряда или ультрафиолетовых лучей на смесь циана и окиси углерода (268).

### § 36. Хлоругольные (хлормуравьиные) эфиры.

Хлоругольная кислота (неполный хлорангидрид угольной кислоты)  $\text{ClCOOH}$  в свободном состоянии неизвестна. Эфиры же ее общей формулы  $\text{ClCOOR}$  получены, где R — может быть как алифатический, так и ароматический радикал. Эфиры эти могут также рассматриваться как эфиры хлормуравьиной кислоты —  $\text{ClCOOH}$ .

В военно-химической практике получили применение по инициативе Германии хлорозамещенные производные метилового эфира хлоругольной кислоты  $\text{ClCOOCH}_3$ .

ДИФОСГЕН  $\text{ClCOOCCl}_3$ . Молекулярный вес 198.

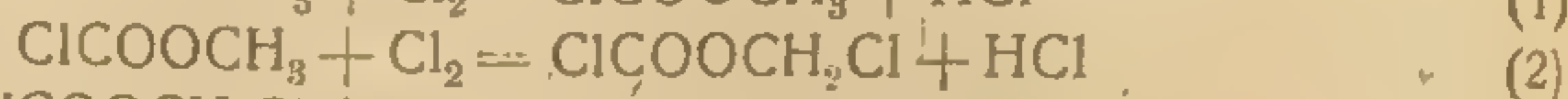
Название „дифосген“, как ясно из вышеприведенной формулы, присвоено трихлорметиловому эфиру хлоругольной кислоты. Название это имеет свое основание в том, что молекулярный состав дифосгена  $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$  представляет собой удвоенный молекулярный состав фосгена  $\text{COCl}_2$ , а также и в том, что дифосген при известных условиях (см. ниже) способен разлагаться с образованием двух молекул фосгена.



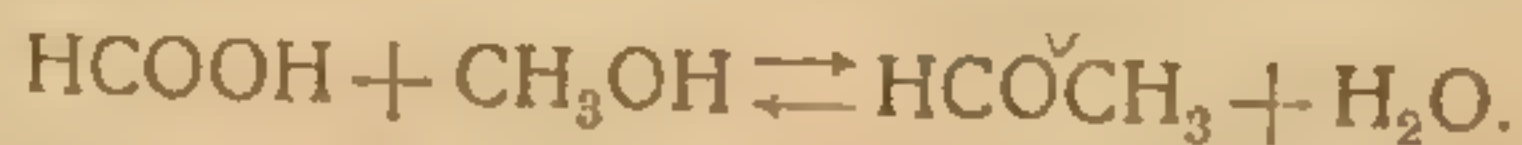
### Получение дифосгена.

Для получения дифосгена существуют два способа, принятые в заводской практике и отличающиеся между собою только в первой стадии процесса (269—271).

По одному из этих способов исходят из метилового эфира муравьиной кислоты, который подвергают последовательному хлорированию, согласно следующим реакциям:



Метилловый эфир муравьиной кислоты получается обычно в технике взаимодействия муравьиной кислоты или натриевой соли этой кислоты с метиловым спиртом, по реакции:



Реакция эта принадлежит к числу обратимых и для доведения ее до конца необходимо участие водоотнимающих средств. Однако, по американским данным (272), в Германии, готовившей этот эфир в больших количествах во время войны, удалось избежать применения этих средств при пользовании высококонцентрированной муравьиной кислотой (95%).

Эта реакция проводилась фирмой Бэйера в Ливеркузене в железных котлах, выложенных свинцом и керамикой. Нагревание происходило при помощи медных змеевиков. Получаемый эфир перегонялся в колоннах, обшитых изнутри медью и наполненных керамиковым ломом.

При пользовании же разбавленной муравьиной кислотой (около 80%), для получения хороших выходов эфира необходимо прибегнуть к прибавлению водоотнимающих средств (бисульфат натрия, раствор хлористого кальция, серная кислота) или к насыщению реакционной смеси хлористым водородом (273, 274).

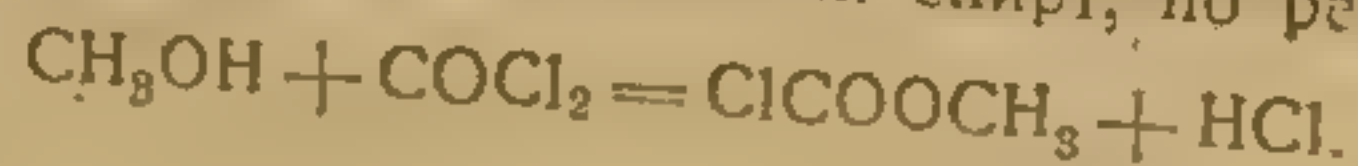
Указывается также на возможность пользоваться для получения хороших выходов метилового эфира муравьиной кислоты катализаторами — окисью титана (275) и также окисью ванадия (276).

Заслуживает особого внимания способ Биденской содово-анилиновой фабрики, получающей рассматриваемый эфир с очень хорошими выходами действием окиси углерода на безводный метиловый спирт в присутствии алкоголята натрия при температуре 60—100° и давлении до 200 атмосфер (277).

Метилловый эфир муравьиной кислоты, получаемый тем или иным путем и очищенной перегонкой, представляет собою прозрачную жидкость с т. к. 32,5° и уд. вес 0,993.

Для получения дифосгена он должен быть тщательно высушен и подвергнут хлорированию, при чем в аппарате для хлорирования эфир проходит все стадии хлорирования без выделения промежуточных хлор-эфиров, начиная со стадии, соответствующей реакции (1) и приводящей к образованию метилового эфира хлоругольной (хлормуравьиной) кислоты и кончая стадией, соответствующей реакции (4), приводящей к образованию дифосгена.

По второму же способу в аппарат для хлорирования вводится уже готовый метиловый эфир хлоругольной кислоты, получаемый по иному методу, а именно — действием фосгена на метиловый спирт, по реакции:





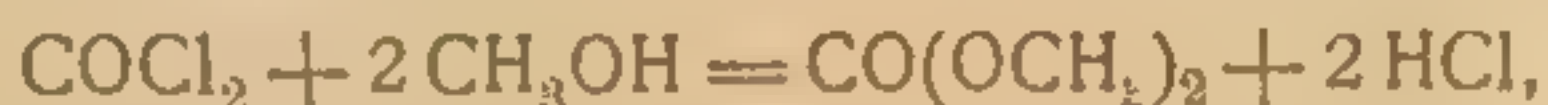
Промышленное получение метилового эфира хлоругольной кислоты по указанной реакции производилось в Германии во время войны следующим образом (198).

Реакция проводится в чугунном реакторе емкостью в 2800 л. В реактор вводится сначала небольшая „заправка“ метилового эфира хлоругольной кислоты, а затем прибавляется жидкий фосген и безводный метиловый спирт. При этом производится непрерывное помешивание и поддерживается температура около 0°C.

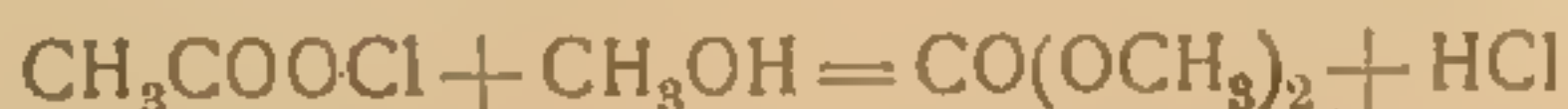
В реакцию берется 5—10% избытка фосгена против теоретического.

Выход перегнанного продукта 80—90% от теории.

Употребление избытка фосгена и регулирование температуры имеет большое значение в рассматриваемом процессе получения эфира, так как в случае недостатка фосгена, а равным образом повышения температуры, реакция идет в сторону образования диметилового эфира угольной кислоты (карбоната) по уравнению:



или



Следует заметить, что присутствие этого карбоната является весьма нежелательной примесью в метиловом эфире хлоругольной кислоты.

Вследствие легкой растворимости карбоната в метиловом эфире хлормуравьиной кислоты и относительной близости точек их кипения они трудно отделимы друг от друга. Карбонат, оставшийся в метиловом эфире хлормуравьиной кислоты после перегонки, пойдет вместе с ним на хлорирование. При этом теоретически может получиться 9 хлорзамещенных карбонатов:

- |      |    |  |                                       |
|------|----|--|---------------------------------------|
|      | CO | $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                   | т. к. 91°. Уд. вес 1,081.             |
| I    | CO | $\begin{cases} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$          | т. к. 138°. Уд. вес 1,297.            |
| II   | CO | $\begin{cases} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$ | т. к. 175—176°. Уд. вес 1,33.         |
| III  | CO | $\begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                 | т. к. 48—49°/18 мм. Уд. вес 1,412.    |
| IV   | CO | $\begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$        | т. к. 178°. Уд. вес 1,553.            |
| V    | CO | $\begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$                  | т. к. 161—168°. Уд. вес 1,525.        |
| VI   | CO | $\begin{cases} \text{OCHCl}_2 \\ \text{OCHCl}_2 \end{cases}$               | т. к. 182—183°.                       |
| VII  | CO | $\begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCH}_2\text{Cl} \end{cases}$         | т. к. 110°/50 мм.                     |
| VIII | CO | $\begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCHCl}_2 \end{cases}$                | т. к. 115°/50 мм.                     |
| IX   | CO | $\begin{cases} \text{OCCl}_3 \\ \text{OCCl}_3 \end{cases}$                 | т. пл. 79°, т. к. 205° с разложением. |

Практически же получают лишь некоторые из этих карбонатов.



Все эти эфиры, хотя и обладают токсическими свойствами, но размер этих свойств для многих из них значительно ниже, чем у дифосгена. Кроме того многие из них весьма нестойки.

Таким образом, присутствие хлорированных карбонатов понижает боевую ценность дифосгена.

В литературе имеются указания, что французы готовили метиловый эфир хлоругольной кислоты несколько иным образом, допуская повышение температуры при большом избытке фосгена до 30—35°. Кроме того, обращалось внимание на удаление соляной кислоты из сферы реакции, что достигалось пропусканием в реактор струи индифферентного газа или прибавлением мрамора, пиридина, соды, поташа, извести, хинолина и т. п. (382).

Некоторые патенты рекомендуют прибавление водуотнимающих средств, например  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (283).

В литературе имеются также указания на возможность применения водного метилового спирта; при этом реакция должна проводиться в присутствии пористых инертных тел, например кокса (284). Предложено также вводить в реакцию растворитель (285) ди- и три-хлорэтилен.

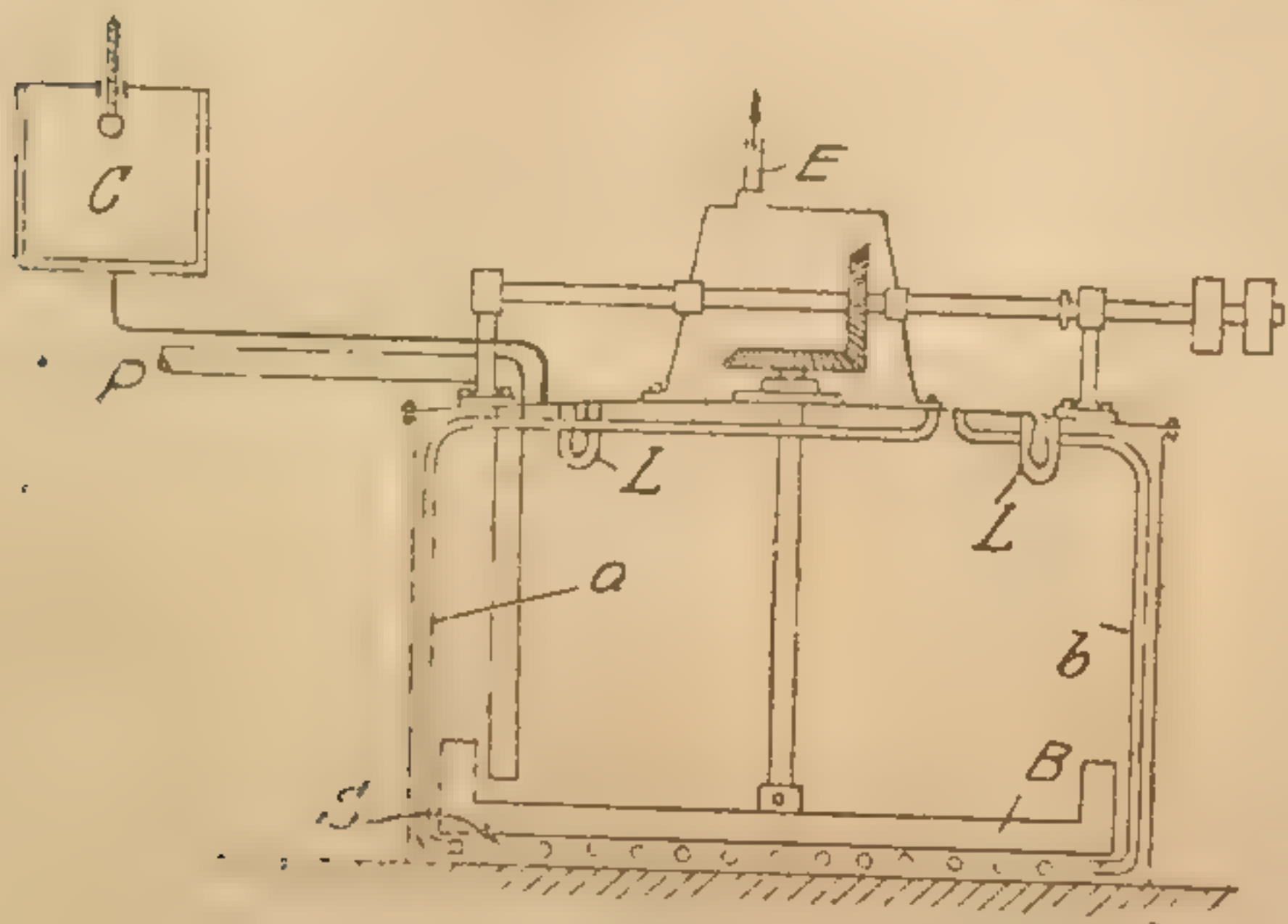


Рис. 85. Аппарат для производства дифосгена.

Хлорирование это производится по немецкому способу, примененному во время войны, в аппарате, изображенном на рис. 85 (198).

Аппарат состоит из железного, выложенного свинцом и керамикой сосуда— 2-3 м в диаметре и 1,5 м в глубину.

Соприкосновения продуктов реакции с железом, а по некоторым данным и со свинцом, следует безусловно избегать.

Внутри сосуда имеется змеевик  $S$ , в котором по трубам  $a$  и  $b$  циркулирует вода.

На крышке аппарата вделаны до 8 ламп  $L$  с накаливательными нитями „Осрам“ по 4 000 свечей каждая.

Через крышку проходит также мешалка  $B$ . По трубе  $P$  подводится в реактор тщательно высушенный хлор. По трубе  $E$  отводится выделяющийся во время реакции хлористый водород. В ящик  $C$  выдавливаются время от времени проба продукта для определения степени хлорирования по удельному весу.

Процесс хлорирования производится при температуре 140—160° и требует большого промежутка времени (на 2 000 л метилового эфира муравьиной кислоты необходимо 8—14 дней).

Метиловый эфир хлормуравьиной кислоты представляет собою жидкость с т. к. 71,4° и уд. вес при 15°—1,263.

Его слезоточивое действие используется для предупреждения о присутствии синильной кислоты, к которой он примешивается, в некоторых составах для борьбы с вредителями („Zyklon flüssig“).

Метиловый эфир муравьиной кислоты или метиловый эфир хлормуравьиной кислоты подвергаются дальнейшему хлорированию.

Получение смеси главных веществ — хлористого водорода — также с некоторыми в дистилляционных аппаратах при повышенной температуре, конденсаторе и холодильнике ее направляют в сосуде А, раз

Так как довольно скудные и ходимо остан в которых в процес но выиссывае ератора лабор 1. Влияние зывает (286) что должна превышать начинается выделяется уже зна с выше писанным инии, где темпе лх 140—160°. вание следует н рature и подым три нагрев нии.

2 Влияние при сравнении в готелки Авэр. и то опытно-т ки почитались осв 3. Влияние стве катализато в начале гр щес реакции (286). 4 Влияние провении. пров так ии с желе р стые соли эти

Физиче ваялистую — 4 мм и 0,5 По ерхн — 1,45, 4. Лету нест



Во Франции при изготовлении дифосгена исходили только из метилового эфира хлормуравьиной кислоты, в то время как в Германии пользовались двумя указанными способами. По французским данным, хлорирование лучше всего вести в глиняной посуде при температуре не выше  $40-60^\circ$ , достигая ускорения хлорирования освещением ртутными лампами.

Полученный по окончании реакции сырой продукт представляет собой смесь главной массы дифосгена с эфирами низших ступеней хлорирования — дихлорметиловым —  $\text{CClCOOCHCl}_2$  и монохлорметиловым —  $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$ ; а также с некоторым количеством хлорированных карбонатов. Он переводится в дистилляционный аппарат, схематически изображенный на рис. 86.

Аппарат состоит из сосуда  $A$ , выложенного керамикой и нагреваемого изнутри при помощи змеевика  $b$ . Фракция, кипящая при более низкой температуре, конденсируется, проходя через холодильник  $S'$ , охлаждаемый водой, и холодильник  $S$ , охлаждаемый льдом, и собирается в коллекторе  $R$ ; отсюда ее направляют снова в реактор на дохлорирование. Дифосген же, остающийся в сосуде  $A$ , разливается из него в тару.

Так как данные о технологии дифосгена весьма скудны и подчас противоречивы, необходимо остановиться на влиянии различных факторов в процессе хлорирования эфиров, как оно вырисовывается на основе описанных в литературе лабораторных опытов.

1. Влияние температуры. Гриньяр указывает (286) что температура хлорирования не должна превышать  $110-112^\circ$ , так как при  $114^\circ$  начинается выделение фосгена, которое при  $117^\circ$  делается уже значительным. Это не согласуется с выше писанным производством дифосгена в Германии, где температуру поддерживали в пределах  $140-160^\circ$ . Можно полагать, что хлорирование следует начинать при невысокой температуре и подымать ее по мере образования дифосгена как продукта наиболее стойкого при нагревании.

2. Влияние освещения. По исследованиям Гриньяра и его школы оказалось, что при сравнении в процессе хлорирования действия света ламп накаливания, вольтовой дуги горелки Ауэра и ртутно-кварцевых ламп наилучшие результаты получились с последними. Это опять-таки находится в противоречии с данными о немецком производстве, где прежде почитались осветительные лампы „Осрам“.

3. Влияние катализаторов. Для получения дифосгена были испробованы в качестве катализаторов:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Все эти катализаторы, давая в начале процесса ускорение хлорирования, привели затем к разложению продуктов реакции (286).

4. Влияние стенок реакционного сосуда. Опыты, проведенные в этом направлении, привели к выводу, что безусловно следует избегать соприкосновения продуктов реакции с железом, а по некоторым данным (286) и свинцом, так как образующиеся хлористые соли этих металлов вызывают каталитическое разложение продуктов реакции.

#### Свойства дифосгена.

Физические свойства. Дифосген представляет собою бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения  $127^\circ-76 \text{ мм}$ ,  $41^\circ-18 \text{ мм}$  и  $20^\circ-4 \text{ мм}$  и температурой плавления —  $57^\circ$ . Удельный вес 1,656. Вязкость 0,75. Поверхностное натяжение — 40,5 дин/см. Коэффициент преломления при  $22^\circ$  — 1,45664. Упругость паров при  $10^\circ$  — 10,33 мм.

Летучесть  $F$  при температуре  $t$ :

| $t^\circ$ | -20  | 0     | 20    | 25    |
|-----------|------|-------|-------|-------|
| $F$       | 1590 | 13700 | 53200 | 72500 |

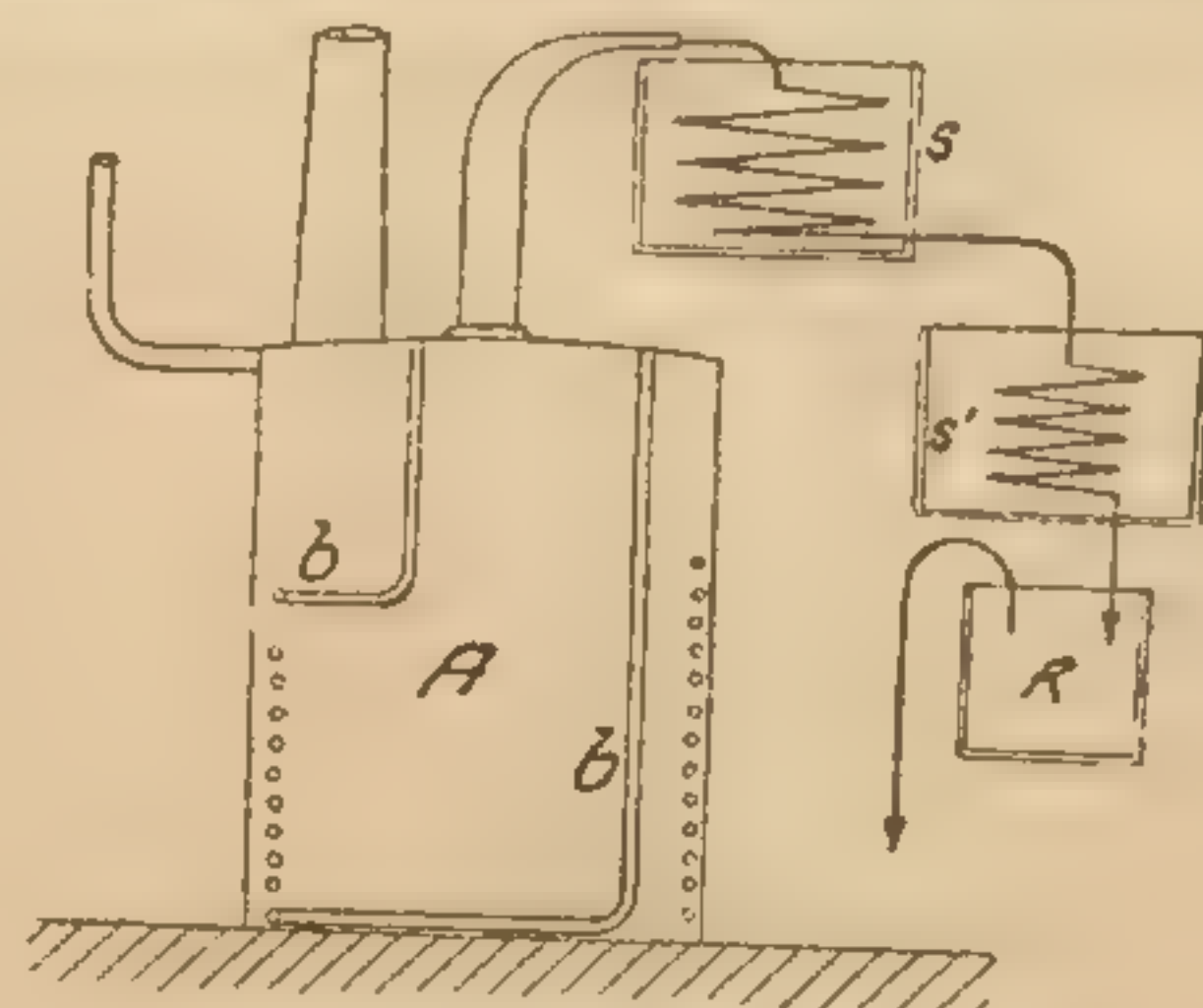


Рис. 86. Аппарат для разгонки хлоругольных эфиров.



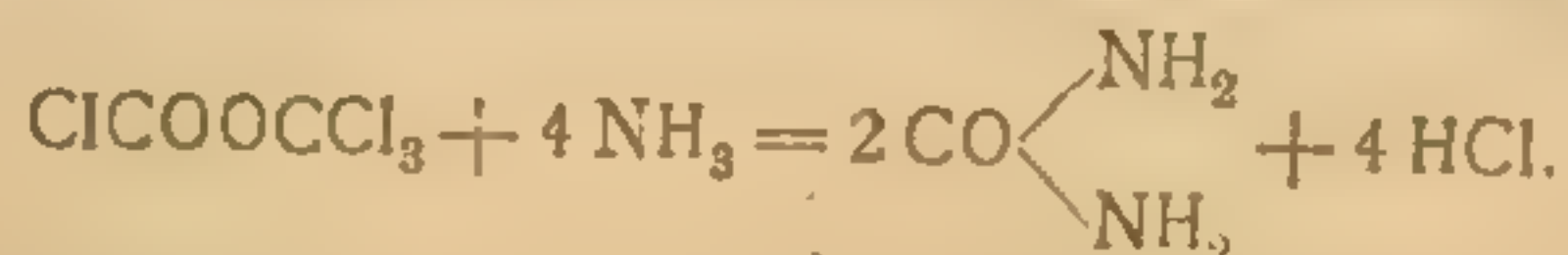
Персистентность  $S$  довольно значительна, что видно из следующей таблицы:

| $t^\circ$ | -10 | -5  | 0   | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $S$       | 2,7 | 1,9 | 1,4 | 1,0 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |

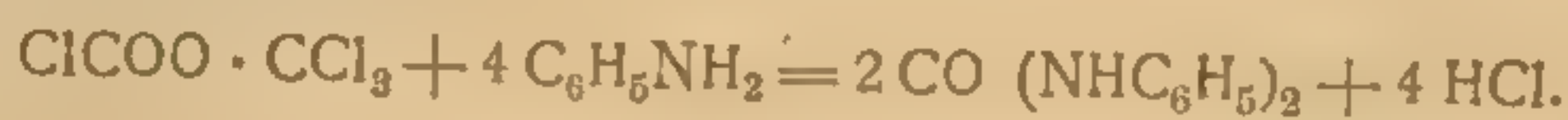
Дифосген растворим в бензоле и многих других органических растворителях. Дифосген растворяет при комнатной температуре 24 весовые части фосгена.

**Химические свойства.** Дифосген является очень реакционноспособным соединением, по характеру своих реакций напоминающим фосген.

При действии аммиака дифосген подобно фосгену дает мочевины:

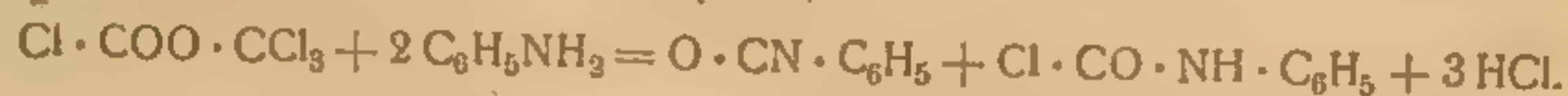


С анилином происходит также аналогичная фосгену реакция, приводящая к образованию дифенилмочевины:

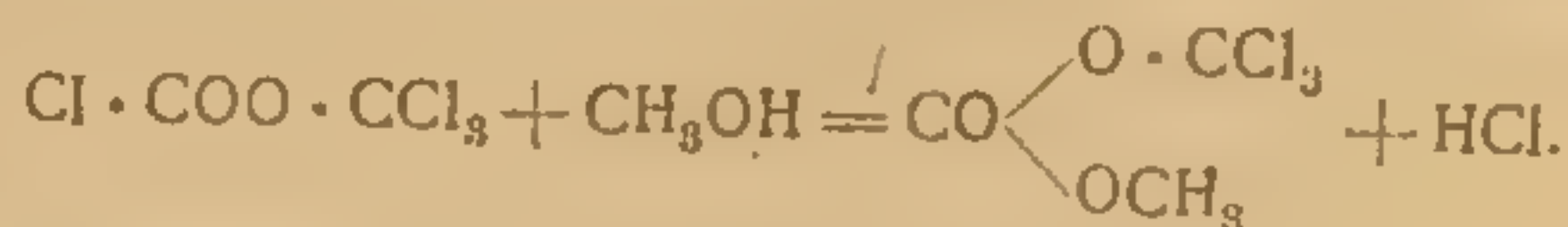


Реакция происходит в водном и бензольном растворе анилина.

Если анилина взято в реакцию недостаточно, то получается смесь фенилизоцианата и хлорфениламиноугольной кислоты, по реакции:

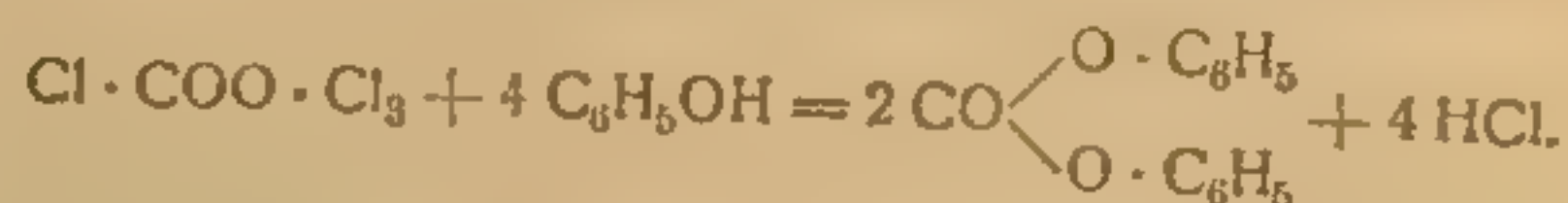
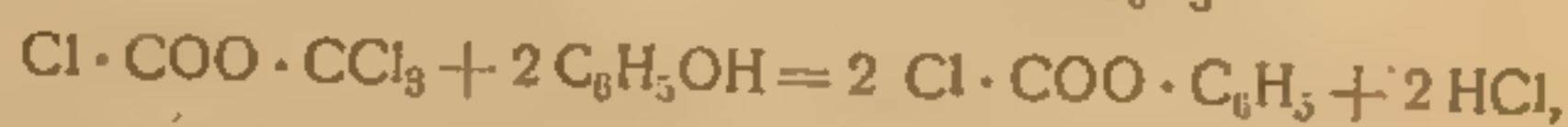
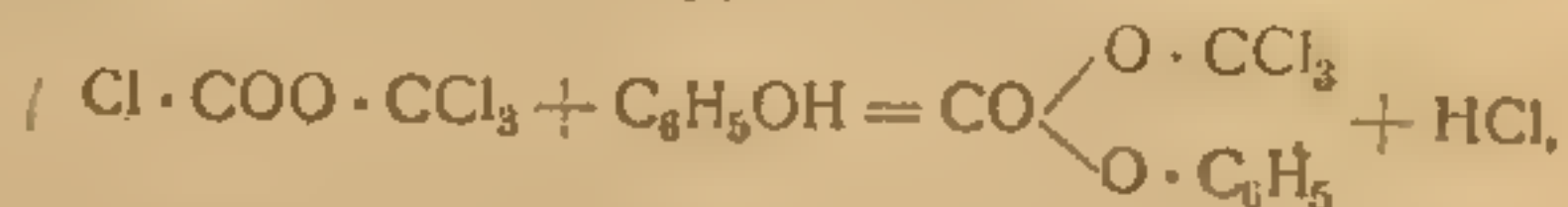


С алкоголями дифосген образует соответствующие хлорированные эфиры угольной кислоты:

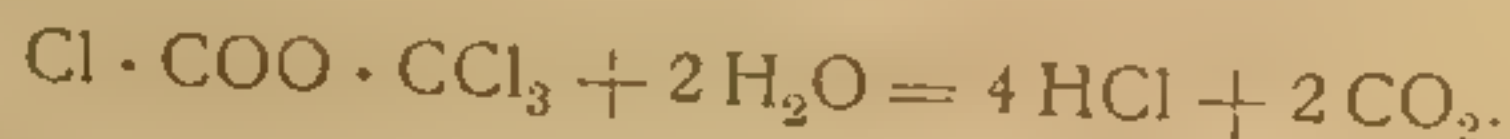


С фенолами дифосген реагирует лишь в присутствии катализатора безводного хлористого алюминия.

Характер получающегося при этом продукта зависит от количества реагирующего фенола, как это видно из следующих уравнений —



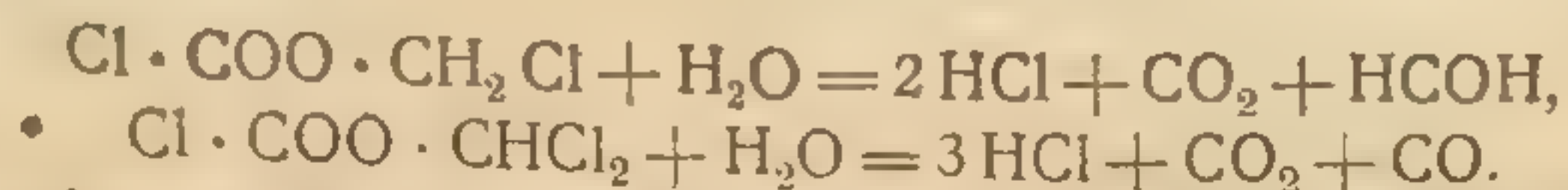
Холодной водой дифосген гидролизуются медленно. Горячей же водой — быстрее, по уравнению:



Следует заметить, что недохлорированные эфиры, о которых подробнее речь будет идти ниже, гидролизуются водою быстрее, с образованием различ-



ных друг от друга и от дифосгена продуктов гидролиза, как это видно из следующих уравнений:



Таким образом мы видим, что для монохлорэфира характерно выделение при гидролизе муравьиного альдегида, для дихлорэфира — окиси углерода. При гидролизе дифосгена, как мы видели, не выделяется ни того ни другого (287).

Это дало основание Делепину (271) разработать метод количественного определения составных частей смеси хлорированных эфиров, образующихся при получении дифосгена.

Крепкая соляная кислота не действует на дифосген.

По отношению же к азотной кислот, равно как и по отношению к другим окислителям, дифосген проявляет большую стойкость.

При действии дифосгена на сухую уксусно-натриевую соль образуется уксусный ангидрид:



С уротропином (гексаметилентетраамином) дифосген, подобно фосгену, дает продукт присоединения.

С демитиланилином  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  дифосген мгновенно образует красящее вещество.

При  $300^\circ$  дифосген полностью разлагается на две молекулы фосгена:



Эта реакция распада дифосгена может происходить и при значительно более низких температурах в присутствии катализаторов (напр. при капании дифосгеном на нагретую глиняную пластинку).

Хлористый алюминий может в весьма незначительных количествах разлагать большие массы дифосгена (269, 281, 287). Реакция разложения идет по уравнению:



В литературе имеется также указание, что такое же действие производит  $\text{FeCl}_3$  (281), что, впрочем, не находит себе подтверждения в других литературных источниках (286).

Дифосген разлагается также окисью железа и глиноземом на  $\text{CO}_2$  и  $\text{CCl}_4$ . Однако, реакция не идет до конца (288).

Дифосген, достаточно чистый, не содержащий свободного хлора или хлористого водорода, на металлы не действует. Помещенный в снаряды, он обладает достаточной стабильностью.

Однако, случаи разложения дифосгена в механической оболочке возможны и должны быть приписаны присутствию в нем менее хлорированных эфиров (см. ниже). Прибавление фенола вызывает полную стабилизацию даже технического продукта.

### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДИФОСГЕНА.

Дифосген, подобно фосгену, принадлежит к удушающим веществам. Токсическое его действие весьма схоже с действием фосгена, хотя начальные явления отравления выражены еще слабее, чем у фосгена.

По немецким данным, токсичность дифосгена и фосгена приблизительно одинаковы. По американским и нашим (47) токсичность дифосгена значительно выше. По своим кумулятивным свойствам дифосген также не уступает фосгену. Дифосген обладает несколько более выраженным слезоточивым действием, чем фосген.



Дифосген был впервые применен немцами в 1916 г. В дальнейшем применялся и другими воюющими странами для наполнения артхимснарядов и химических мин как индивидуально, так и в смесях.

В мирное время установки для получения дифосгена работают на получение четыреххлористого углерода.

МОНО- И ДИХЛОРМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ХЛОРУГЛЬНОЙ КИСЛОТЫ  $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$ . Молекулярный вес 128,5.  $\text{ClCOOCHCl}_2$ . Молекулярный вес 163

Монохлорметиловый эфир хлоругольной кислоты является, как мы видели выше, промежуточным продуктом при получении дифосгена (см. реакцию 3 на стр. 156).

Он может быть выделен путем остановки хлорирования метилового эфира угольной кислоты на определенной стадии. На практике же обычно не удается отделить его от эфира более высокой степени хлорирования—дихлорметилового эфира, вследствие близости точек кипения. Обычно дихлорэфир присутствует в монохлорэфире в количестве от 20 до 30%.

Такая смесь и применялась в минувшую войну немцами под названием „вещество К“. Французское название—„палит“.

Смесь этих эфиров с небольшой примесью дифосгена можно также получить, исходя из хлорметилового эфира хлоругольной кислоты.

Для этой цели этот эфир нагревают до  $67-70^\circ$  и подвергают хлорированию на свету полуваттной лампы. Хлорирование заканчивают, когда жидкость увеличится в весе на 70% первоначального.

Монохлорметиловый эфир имеет т. к.  $104-107^\circ$  и уд. вес 1,456.

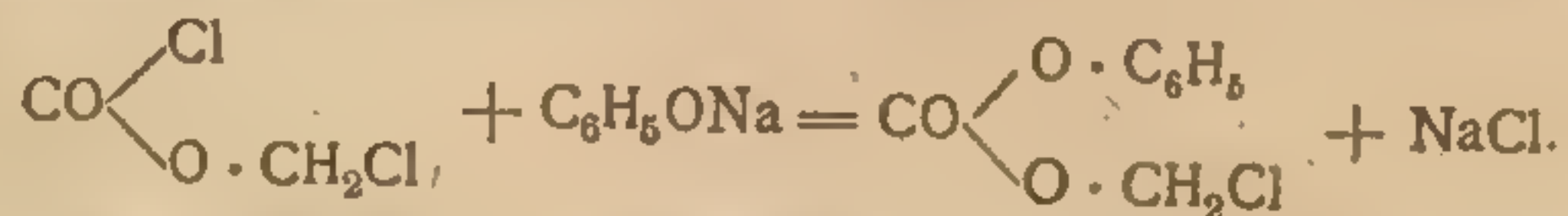
Дихлорметиловый эфир имеет т. к.  $107-109^\circ$  и уд. вес 1,560.

Летучесть их приблизительно одинакова—при  $20^\circ\text{C}$  около 90 000 мг/куб. м.

О гидролизе этих эфиров было уже упомянуто выше.

Остальные реакции рассматриваемых эфиров весьма напоминают реакции дифосгена.

Так, при действии фенолята натрия образуется в случае того или другого эфира смешанный карбонат:



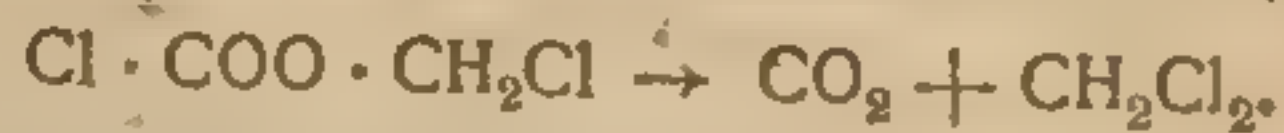
Эфиры дают реакцию с анилином с образованием дифенилмочевинь и с аммиаком с образованием хлорметилуретана.

Первичный эфир разрушается иодистым натрием при температуре  $90-100^\circ$  с выделением окиси углерода и углекислоты.

Вторичный эфир разрушается также иодистым натрием при нагревании с выделением окиси углерода, иода и иодистоводородной кислоты.

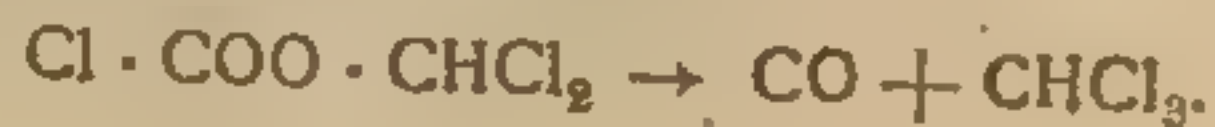
Важно отметить, что вторичный эфир более чувствителен к действию хлористых металлов, чем первичный. В этом отношении исследованы хлорное железо, хлористый алюминий и четыреххлористый титан.

На холоду первичный эфир почти не разлагается указанными хлористыми солями. Реакция эта происходит быстро лишь при  $70^\circ$  (269), по уравнению:



В результате реакции получают углекислый газ и дихлорметан.

Вторичный же эфир заметно разлагается этими солями, а также  $\text{SbCl}_5$  уже на холоду (286), по главному уравнению:





На ряду с хлороформом и углекислотой, благодаря побочным реакциям, образуются также фосген и окись углерода.

При 80° реакция протекает очень быстро.

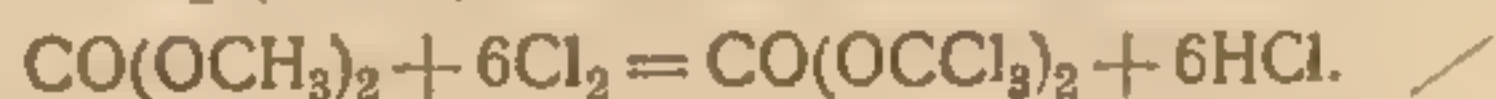
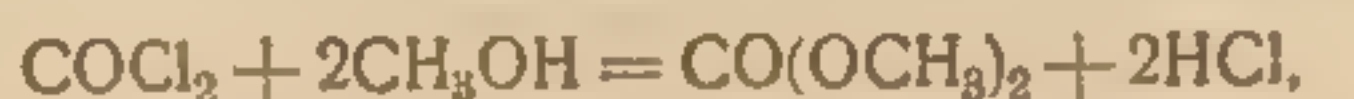
Из изложенного ясно, что примесь вторичного эфира в дисфогене является крайне нежелательной, так как может служить причиной газообразования в снарядах, снаряженных этим О. В.

Еще более чувствительным к действию солей железа и алюминия является дихлорметиловый эфир муравьиной кислоты  $\text{HCOOCHCl}_2$ , могущий присутствовать в качестве примеси в рассматриваемых эфирах, если они получены путем хлорирования метилового эфира муравьиной кислоты.

#### ТРИФОСГЕН $\text{CO}(\text{OCCl}_3)_2$ . Молекулярный вес 161.

Это вещество, имеющее утроенную молекулярную формулу фосгена, по своему химическому строению представляет гексахлоркарбонат, о котором уже упоминалось как о побочном продукте при получении дифосгена (см. форм. 9 на стр. 157).

Он может быть получен (278, 269, 289) на основе следующих реакций:



Это — твердое легко летучее тело с т. пл. 79° и уд. вес 1,6, обладающее запахом напоминающим фосген. Т. к. 205° с разложением. Растворим в спирте и эфире.

При некоторых условиях трифосген способен разлагаться с выделением фосгена и дифосгена:

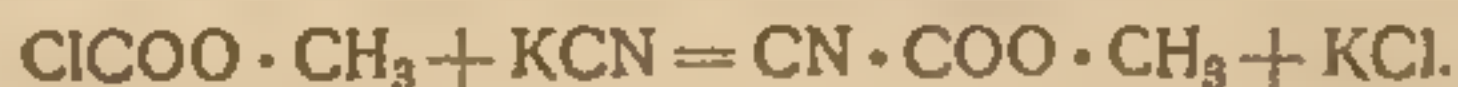


Водой гидролизуеться очень медленно и в ней нерастворим. Весьма токсичен. В минувшую войну не применялся.

#### МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИАНОУГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ $\text{CNCOOCH}_3$ . Молекулярный вес 85.

Это — эфир цианугольной кислоты  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , неизвестной в свободном состоянии.

Эфир получается при действии цианистых солей на метиловый эфир хлор-угольной кислоты, по реакции:



Эфир представляет собою жидкость с т. к. 100° и уд. вес. 1,08. Вязкость его 0,34. Поверхностное натяжение 41,3 дин./см. Летучесть при 20° 168 300 мг/куб. м.

Легко гидролизуеться водкой по уравнению:



В минувшую войну не применялся. Имеет применение, как уже упоминалось, для борьбы с вредителями сельского хозяйства, главным образом насекомыми (290, 291, 292).

### § 37. Эфиры галоидозамещенных жирных кислот.

#### ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ИОДУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ $\text{CH}_2\text{I} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Молекулярный вес 214.

По немецким сведениям, это О. В. слезоточивого действия применялось в минувшую войну англичанами для снаряжения ручных гранат, главным образом в смеси с хлорпикрином.

Ныне весьма часто применяется на Западе в качестве полицейского О. В. для борьбы с демонстрациями и т. д. из специальных химических револьверов.

Для получения этилового эфира иодуксусной кислоты (292—197) исходят из этилового эфира хлоруксусной кислоты, действуя на него адкогольным раствором иодистого калия, по реакции:

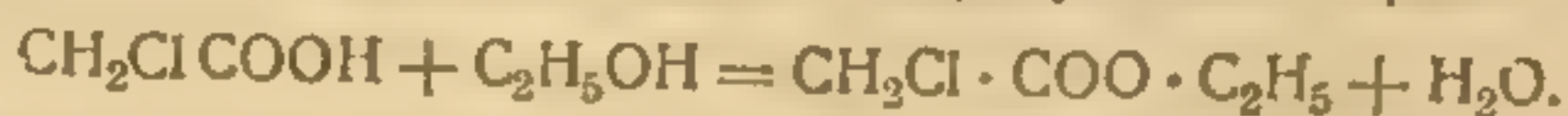




49 частей этилового эфира хлоруксусной кислоты и ч. 66,7 иодистого калия растворяют в соответствующем количестве 90% спирта и раствор нагревается до 50°. Выделяющийся хлористый калий отфильтровывается и избыток спирта отгоняется под атмосферным давлением. Остающийся эфир перегоняется в вакууме.

Таким образом, существо задачи сводится к получению этилового эфира хлоруксусной кислоты.

Последний может быть получен, исходя из хлоруксусной кислоты при помощи простейшей реакции этерификации, производимой в присутствии серной кислоты (298).



Хлоруксусная кислота, могущая служить также для производства другого лакиратора, — хлорацетофенона (см. ниже), получается хлорированием уксусной кислоты. В качестве галоидопереносителя в этой реакции промышленность применяет серу (299—300). Сера берется в количестве до 4% от количества уксусной кислоты.

Работу ведут в эмалированном аппарате, снабженном холодильником. В этот аппарат помещают 98—100%-ую уксусную кислоту, нагревают ее до кипения и пускают ток хлора над поверхностью жидкости таким образом, чтобы в реакцию вступали лишь пары кислоты. Затем температуру поднимают до 120° и усиливают ток хлора. Отходящие при реакции пары, содержащие хлористый ацетил, поглощают при помощи уксусной кислоты. После вступления в реакцию теоретически необходимого количества хлора реакцию заканчивают и дают жидкости охладиться. Хлоруксусная кислота кристаллизуется в виде белой или слегка желтой массы и отделяется на центрифуге. В случае необходимости ее можно очистить перегонкой. Выход составляет 90—94% теории, считая возвращающуюся обратно уксусную кислоту. Маточный раствор содержит еще некоторое количество монохлоруксусной кислоты.

Аналогично ведется бромирование уксусной кислоты для получения бромуксусной кислоты.

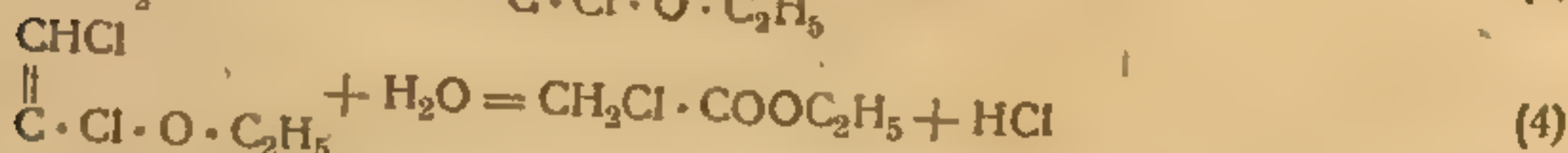
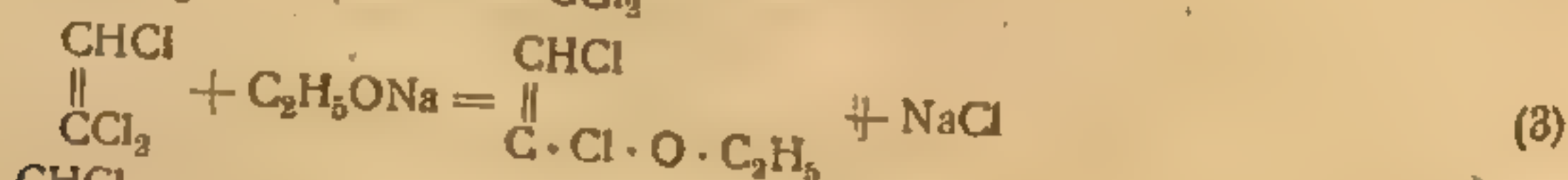
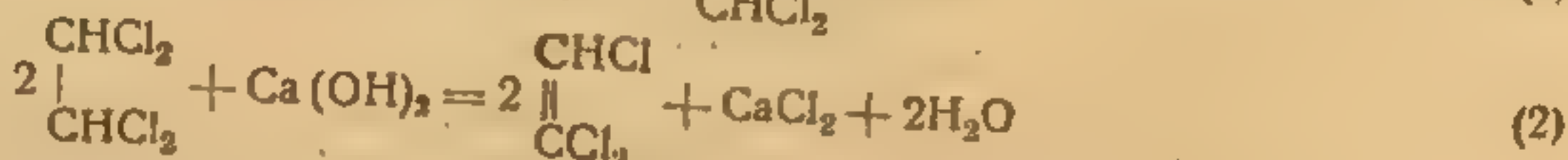
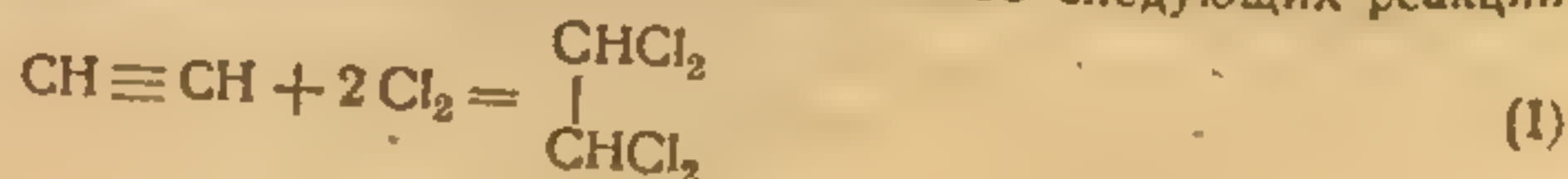
В промышленности применяют также для хлорирования уксусной кислоты хлористый сульфурил, что впрочем, дороже предыдущего способа (302).

Нагревают 60 кг уксусной кислоты с 150 кг хлористого сульфурила и 0,6 кг хлористого ацетила до 55—60°. По окончании главной реакции нагревают еще некоторое время до более высокой температуры и заканчивают реакцию при полном прекращении выделения хлористого водорода.

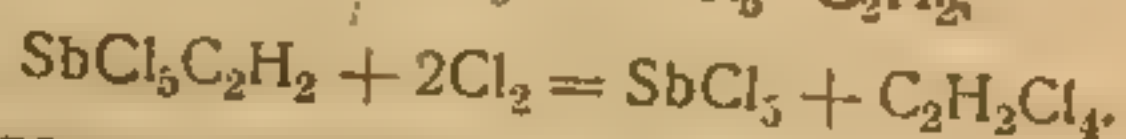
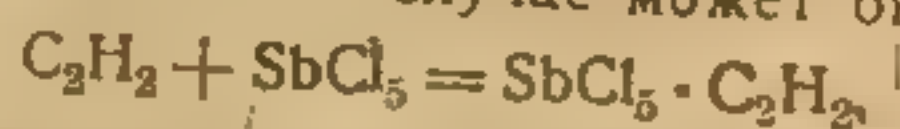
В лаборатории применяются другие, неудобные в промышленности и дорогие, галоидопереносители — фосфор, а также и иод (303).

Промышленное получение этилового эфира хлоруксусной кислоты можно также вести минуя хлоруксусную кислоту (304).

При этом исходят из ацетиленов и проводят процесс на основе следующих реакций



Реакция (1), приводящая к образованию тетрахлорэтана, в технике проводится различным образом. Чаще всего в качестве катализатора применяют пятихлористую сурьму (305, 306), при чем реакция в этом случае может быть выражена так:



Полученный тетрахлорэтан подвергается обработке известковым молоком (2) при нагревании и перемешивании; получающийся трихлорэтилен отгоняется водяным паром.

При нагревании трихлорэтилена с алкоголятом натрия (3) образуется дихлорэтилуксусной кислоты. Последний при обработке водой (4) переходит в этиловый эфир хлоруксусной кислоты.



Этиловый эфир хлоруксусной кислоты кипит при  $145^{\circ}$ — $754$  мм, уд. вес при  $20^{\circ}$  1,1585.

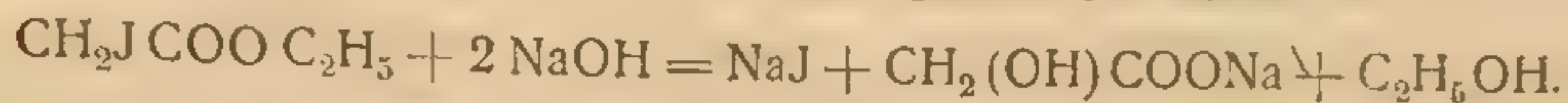
Этиловый эфир иодуксусной кислоты представляет собою в чистом виде бесцветную жидкость с т. к.  $178$ — $180^{\circ}$ — $760$  мм и  $76$ — $78^{\circ}$ — $16$  мм,  $69^{\circ}$ ,  $12$  мм, обладающую уд. вес. 1,8.

Эфир малоустойчив и при хранении, особенно быстро на свету, выделяет часть иода, окрашиваясь в желтоватый цвет.

Холодная вода гидролизует эфир медленно.

Эфир быстро разлагается щелочами и горячей водой.

При действии щелочи происходит следующая реакция:



Продуктом реакции являются оксикислота и спирт.

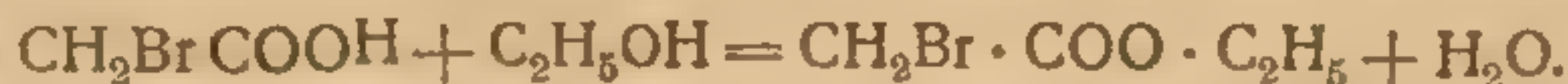
Активированным углем хорошо адсорбируется.

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР БРОМУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ  $\text{CH}_2\text{BrCOO C}_2\text{H}_5$ .

Молекулярный вес 167.

Этот эфир, обладающий более слабыми слезоточивыми свойствами, чем предыдущий, применялся, по немецким сведениям, французами только в начале войны для снаряжения ручных гранат и снарядов. Ныне применяется на Западе в качестве полицейского О. В.

Получается этот эфир этерификацией бромуксусной кислоты (293, 307):



Этиловый эфир бромуксусной кислоты представляет собой жидкость, кипящую при  $168^{\circ}$  и обладающую удельным весом 1,5.

Эфир на холоду довольно устойчив к действию воды.

Горячая вода и щелочи разлагают этот эфир, подобно предыдущему.

Активированным углем легко адсорбируется.

### § 38. Галоидозамещенные кетоны.

БРОМАЦЕТОН  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ . Молекулярный вес 137.

Это О. В. слезоточивого действия было впервые применено Германией в 1915 году.

Способы получения бромацетона. Бромацетон получается простейшей реакцией действия брома на ацетон:

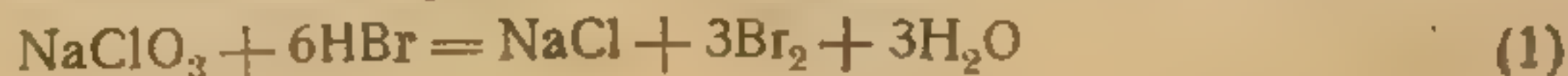


в присутствии растворителя (разбавленная уксусная кислота) или без него, часто также в присутствии средств, связывающих образующуюся бромистоводородную кислоту — мрамор и др. (308 — 316).

Однако проведение процесса подобным образом в промышленном масштабе было бы невыгодным, так как, как ясно из реакции, в процессе утилизируется лишь половина брома, другая половина идет на образование бромистоводородной кислоты.

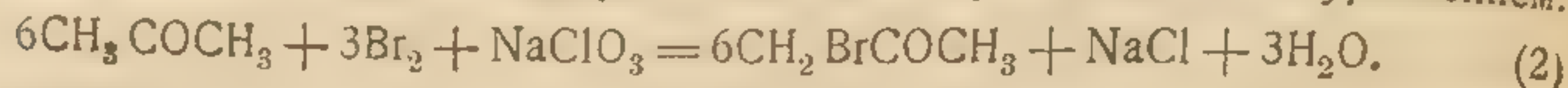
Поэтому совершенно естественна попытка утилизировать в процессе весь бром, сделанный в Германии и Франции — странах, изготовлявших бромацетон.

Немецкий метод заключался в прибавлении к указанным выше реагирующим веществам хлорноватокислого натрия (198, 317, 318), который взаимодействует с бромистоводородной кислотой по реакции:





Таким образом, общий ход процесса в этом случае выразится уравнением:



Реакция проводилась в гончарном реакторе или железном, обмазанном внутри глиной, емкостью в 4-5 тысяч л.

Схема этого реактора изображена на рис. 87.

Реактор поставлен в деревянный бак *E*, в котором циркулирует холодная вода для охлаждения реактора. Реактор снабжен деревянной мешалкой *D* и освинцованной крышкй, которая пригнана к нему плотно при помощи трех стержней, укрепленных на полу, и уплотнена асбестовой прокладкой.

Сначала растворяют в воде хлорноватокислый натрий, засыпаемый в реактор через воронку *C* в 10%-ном избытке против теоретически необходимого по реакции (1). Затем добавляют ацетон. В эту смесь при непрерывном помешивании через воронку *B* постепенно прибавляют бром. Температура поддерживается в пределах от 30 до 40°С. На прибавление 10 кг молекул брома требуется около 48 часов.

Полученное по окончании реакции масло выливают в железный сосуд и мешают с окисью магния (в присутствии небольшого количества воды) для

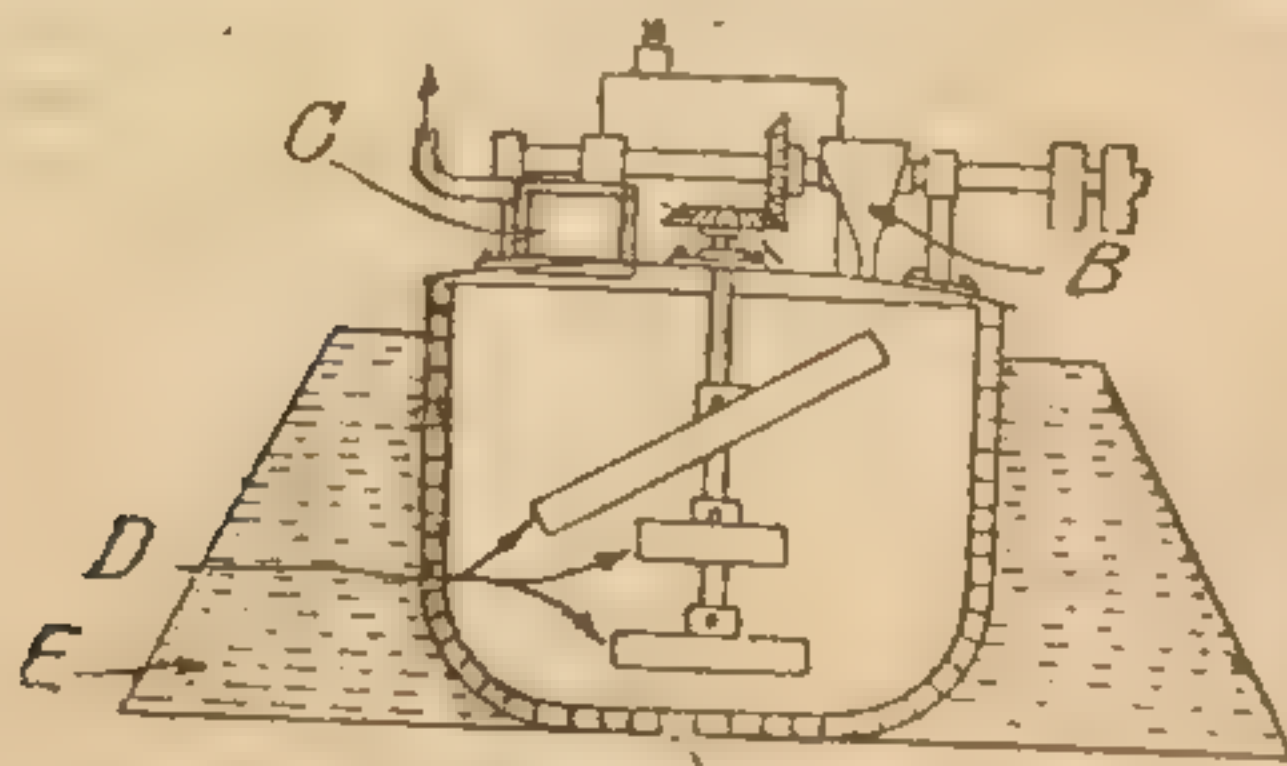
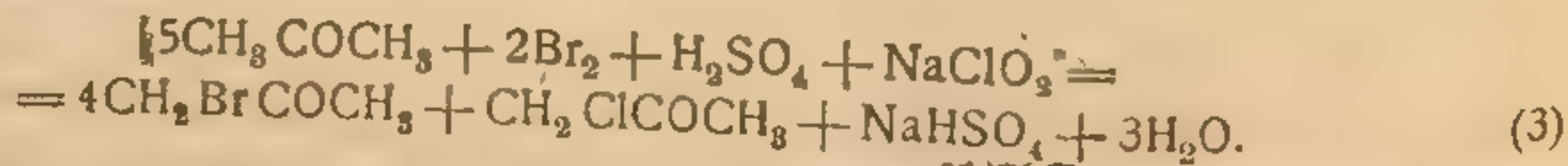


Рис. 87. Реактор для производства бромацетона.

нейтрализации свободной кислоты. Затем бромацетон отделяется и высушивается. Из сухого продукта берется проба и по температуре кипения этой пробы судят об окончании бромирования. Если температура кипения оказывается слишком низкой, то продукт отправляют на добромирование. Если же продукт готов, то его перекачивают в железные цистерны (первоначально пользовались железными освинцованными цистернами).

Так как из готового продукта с течением времени выделяется небольшое количество бромистоводородной кислоты, то для связывания ее к продукту прибавляется 0,1% по весу окиси магния или соответствующее количество пиридина (319).

Во Франции изготовляли продукт несколько иначе. Процесс может быть выражен уравнением:



Как видно из сравнения этой реакции с реакцией (2), в процесс бралась еще серная кислота. Благодаря утилизации при таком ведении процесса также и хлора хлорноватокислого натрия, в результате получается смесь 4 мол. бромацетона (80%) и 1 мол. хлорацетона (20%). Эта смесь без разделения и применялась французами под названием „мартонит“. При этом также получается некоторый выигрыш и в том отношении, что „мартонит“ обладает более слезоточивым действием, чем чистый бромацетон (см. табл. 16).

Реакция проводилась в реакторах из кварца или свинца при температуре 40°.

#### Свойства бромацетона.

Чистый бромацетон — бесцветная жидкость с так как 126—127°, замерзающая при охлаждении до —54°С. Уд. вес бромацетона 1,631 при 15°. Летучесть при 20° около 370 000 мг/куб. м.



Бромацетон плохо растворим в воде, но очень хорошо в алкоголе, ацетоне и др. органических растворителях. При продолжительном нагревании (8 суток) до температуры около 50° мартонит подвергается химическому изменению, связанному с увеличением его удельного веса и частичной потерей боевых свойств. Эти же изменения наступают и в более короткий срок, если нагрев производится до более высокой температуры.

Мартонит способен действовать на металлы, особенно при повышенной температуре.

Так уже при 50° и выше он разъедает довольно сильно чугун, сталь, олово, свинец, медь, цинк, при чем изменяется сам.

При температурах же более низких (15—20°) действие мартонита на металлы заметно уменьшается, при чем медь, свинец и латунь оказываются совершенно стойкими; железо, чугун и сталь подвергаются весьма медленному разъеданию, а соприкасающийся с ними мартонит — столь же медленному изменению.

Таким образом, совершенно сухой мартонит, содержащий 0,1% окиси магния, может сохраняться в течение двух месяцев в стальных снарядах, при чем не более 6% мартонита подвергаются разложению за этот срок. Боевые же свойства мартонита изменяются в этих условиях лишь спустя полгода.

Когда снаряды предназначены для более продолжительного хранения, то внутренняя полость их должна быть эмалирована или в нее должен быть вставлен специальный стеклянный футляр.

Мартонит не может быть непосредственно смешан с дымообразователями, так как реагирует с ними, хотя и неодинаково энергично. Наиболее сильным в этом отношении оказывается четыреххлористый титан, слабее — четыреххлористое олово и наиболее слабым — треххлористый мышьяк.

Бромацетон и мартонит легко задерживаются активированным углем.

Франция произвела за время войны 481 тонну бромацетона, Германия — 1 027 тонн.

#### МЕТИЛ- $\alpha$ -БРОМЭТИЛКЕТОН $\text{CH}_3\text{COCHBrCH}_3$ . Молекулярный вес 151.

Так как война вызывает большой спрос на ацетон (производство бездымного пороха, нодоформ, хлороформ и т. д.), то естественна попытка заменить ацетон для производства О. В. — метилэтилкетон. Последний входит в состав „ацетонного масла“, являющегося отбросом производства ацетона.

При галоидировании метилэтилкетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$  атом галоида, по общему правилу, сначала замещает водород у наименее богатого им атома углерода. Таким образом получается, как первая ступень галоидирования — галоидометилэтилкетон  $\text{CH}_3\text{COCHXCH}_3$ , содержащий галоид не в конце цепи, что ведет к ослаблению его слезоточивых свойств по сравнению с галоидоацетонами, содержащими галоид в конце цепи.

Методика получения метил- $\alpha$ -бромэтилкетона совершенно аналогична получению бромацетона (320).

Для каждой операции в Германии брали следующие количества:

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| метилэтилкетона . . . . .         | 720 кг |
| воды . . . . .                    | 650 »  |
| хлорноватокислого калия . . . . . | 175 »  |
| брома . . . . .                   | 720 »  |

Во Франции, подобно мартониту, получали также „гочомартонит“, представляющий собою смесь 80% бромметилэтилкетона и 20% — хлорметилэтилкетона.

Бромметилэтилкетон — жидкость с т. к. 138° и уд. вес. 1,47. Летучесть его около 34 000 мг/куб м.

#### ХЛОРАЦЕТОН $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ . Молекулярный вес 92,5.

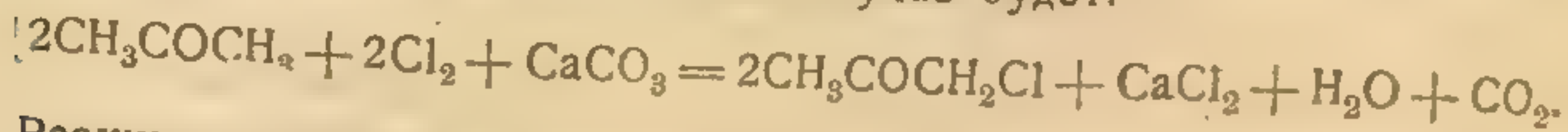
Франция, вследствие недостатка брома, одно время применяла, в качестве слезоточивого О. В. хлорацетон.



Хлорацетон может быть получен хлорированием ацетона на солнечном свете или при искусственном освещении, а также в присутствии соответствующих хлоропереносителей (321—335).

Так как выделяющаяся хлористоводородная кислота может вызвать конденсацию ацетона в высокомолекулярные продукты, то при ведении процесса часто применяют средства, связывающие эту кислоту (напр., кусочки мрамора).

Общее уравнение реакции в этом случае будет:



Реакция хлорирования ацетона ускоряется в присутствии воды благодаря образованию хлорноватистой кислоты, являющейся весьма сильным хлорирующим средством.

Так как хлорноватистая кислота при ее накоплении способна взрывать, то температура реакции не должна опускаться ниже  $60^\circ$ ; при этой температуре хлорноватистая кислота используется в момент своего образования.

Хлорацетон может быть получен также электролизом смеси 3 объемных частей ацетона и 1 объемной части соляной кислоты.

Выделяющиеся при электролизе ионы хлора легко хлорируют ацетон.

Хлорацетон представляет собой жидкость с т. к.  $119^\circ$  и уд. вес. 1,16. Летучесть хлорацетона при  $20^\circ$  — 61 000 мг/куб. м.

Хлорацетон растворим в спирту, эфире, хлороформе и т. п. растворителях.

### ХЛОРАЦЕТОФЕНОН $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ . Молекулярный вес 155.

Хлорацетофенон был получен Гребе в 1869 году и предложен в конце войны американцами в качестве лучшего из известных лакриматоров. И, действительно, все свойства этого О. В. говорят за то, что оно может иметь большое значение.

Следует заметить, что слезоточивыми свойствами обладает лишь  $\omega$ -галоидацетофеноны, т. е. замещенные в боковой цепи, в то время как замещенные в ядре никакими слезоточивыми свойствами не обладают.

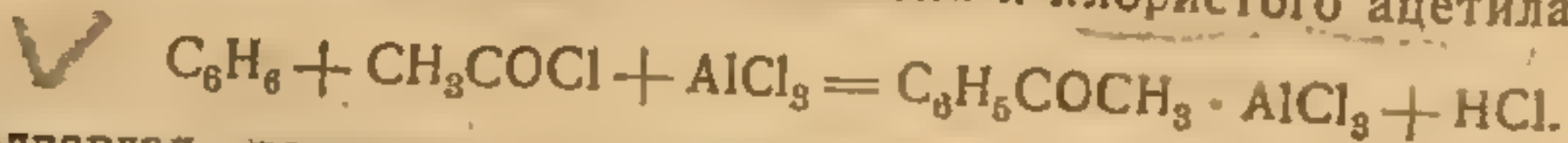
Способы получения хлорацетофенона. Получение хлорацетофенона можно производить исходя из ацетофенона и подвергая его хлорированию (336—340), а также непосредственно (340).

В первом случае задача сводится к получению ацетофенона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ .

Для получения ацетофенона существует ряд способов, из которых мы остановимся лишь на наиболее важных.

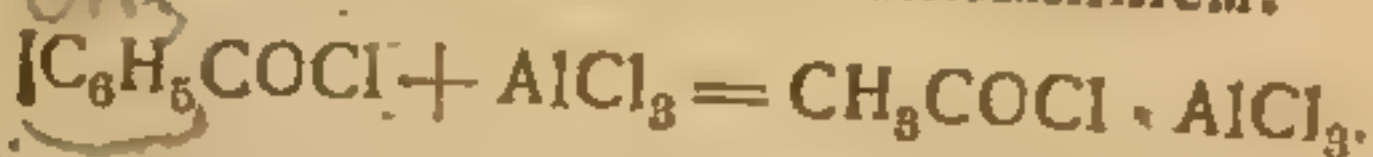
Он может быть получен при помощи реакции Фриделя и Крафта, проводимой с катализатором безводным хлористым алюминием (340).

При этом можно исходить из бензола и хлористого ацетила, по реакции:

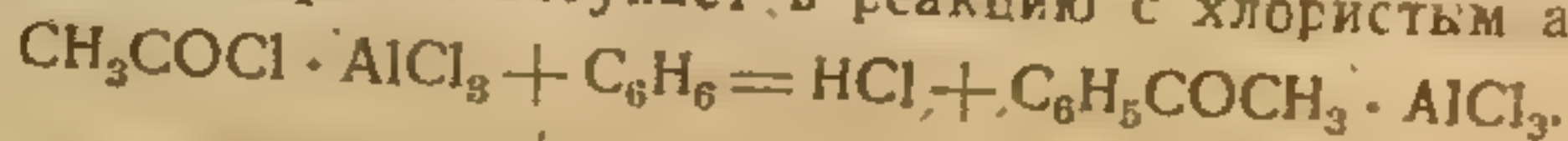


Подвергая получившееся комплексное соединение разложению водой, освобождают ацетофенон.

Этой реакции дают следующее объяснение (341—343): хлористый ацетил дает комплексное соединение с хлористым алюминием:

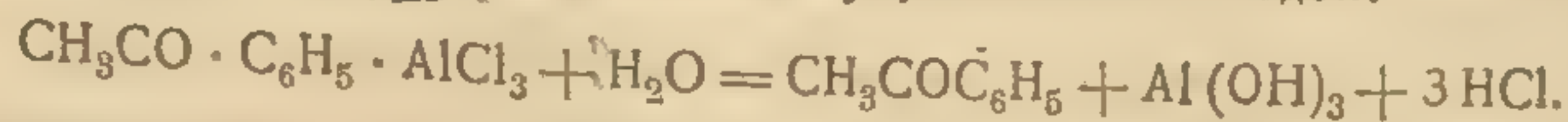


При действии бензола на это соединение выделяется хлористый водород и образующийся ацетофенон вступает в реакцию с хлористым алюминием:





Это соединение настолько прочно, что не разлагается в условиях реакции и должно быть подвергнуто специальному разложению водой:

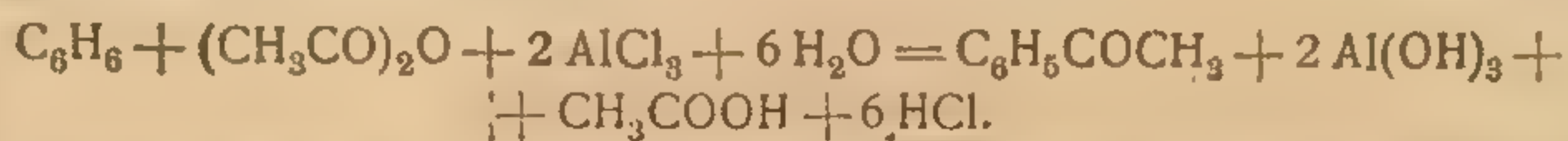


Реакцию ведут обычно в инертном растворителе (344), роль которого в этой реакции, как и вообще во всех реакциях Фриделя и Крафтса, заключается в образовании гомогенной реакционной смеси, понижении температуры реакции и, наконец, в противодействии образованию продуктов осмоления при разложении реакционной смеси водой.

Один из методов проведения такого процесса заключается в том, что в освинцованный реактор загружают 2 вес. части безводного хлористого алюминия и 1,6 вес. части сероуглерода (последний служит в реакции растворителем). Затем прибавляют в течение 5 часов 1,3 вес. части хлористого ацетила и в тот же период времени прибавляют 1,5 вес. части бензола. После стояния в течение суток реакционную смесь разлагают водой и перегоняют выделившийся ацетофенон.

В рассмотренном процессе Фриделя и Крафтса хлористый ацетил с успехом может быть заменен уксусным ангидридом (345).

В этом случае весь процесс получения ацетофенона может быть, повидимому, выражен уравнением:



Реакция проводится в освинцованных реакторах, снабженных мешалкой, обеспечивающей весьма эффективное размешивание реакционной смеси, и змеевиками как для охлаждения, так и для нагревания.

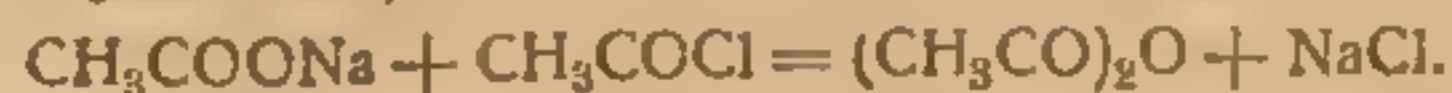
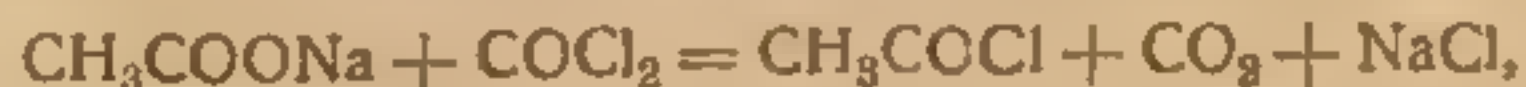
Температурные условия реакции имеют большое значение в рассматриваемом процессе. Реакцию вначале, когда она протекает бурно, ведут при внешнем охлаждении и лишь потом прибегают к нагреванию (80—100°). Реакция заканчивается с прекращением выделения хлористого водорода.

Последний рассмотренный процесс Фриделя и Крафтса имеет значительное преимущество перед предыдущим, так как 1) вместо хлористого ацетила, весьма неудобного в производстве, пользуются уксусным ангидридом, 2) не пользуются особым растворителем и 3) процесс дает лучшие выходы.

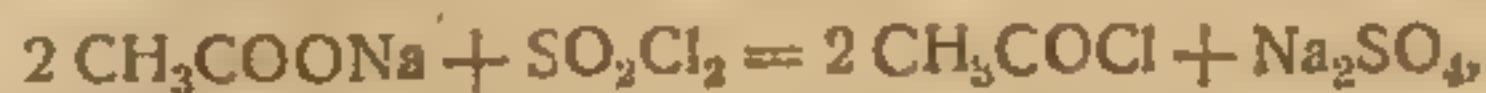
Получение уксусного ангидрида, необходимого для рассмотренного процесса получения ацетофенона, не представляет сколько-нибудь значительных трудностей.

Получение его возможно различными способами (346), из которых важнейшие:

1) Действие фосгена на безводную уксуснонатриевую соль (347, 348):



2. Действие хлористого сульфурила на безводную уксуснонатриевую соль (349—351):



3. Действие натриевой соли хлорсульфоновой кислоты на уксуснонатриевую соль (352):

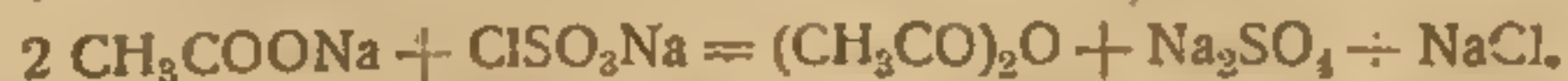


Схема технического получения уксусного ангидрида действием хлористого сульфурила на уксуснокислый натрий изображена на рис. 88.

Уксуснокислый натрий до вступления в реакцию должен быть подвергнут полному обезвоживанию, т. е. удалению из него не только влаги, но и химически связанной воды ( $\text{CH}_3\text{COONa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ ). При нагревании уксуснокислый натрий плавится уже при 75° в своей кристаллизационной воде; при 120° удаляется вся кристаллизационная вода. На приведенной схеме — для предварительного обезвоживания уксуснокислого натрия служат вальцы I.



проходя через которые уксуснокислый натрий отдает часть своей воды и поступает для окончательной осушки в вакуум-сушилки 2a — 2c. Реакция происходит в реакторах 3a — 3g. Из резервуара 4 через мерники 4a — 4g в реакторы поступает хлористый сульфурил. Туда же загружается обезвоженная уксусонатриевая соль. Реакторы снабжены холодильниками 5a — 5g и приемниками 6a — 6g. Из последних сырой уксусный ангидрид поступает в общий сборник 7, откуда через напорный бачок 8 поступает в непрерывно действующую перегонную колонну 9 — 9e, работающую под вакуумом. Производство обслуживается вакуум-насосом 10 — 11, воздушным компрессором 12, соединенным с воздушным резервуаром 13, а также и напорным баком для воды 14.

Чистый уксусный ангидрид представляет собою бесцветную жидкость с острым запахом, т. к.  $139,5^\circ$  —  $760$  мм,  $44,6^\circ$  —  $15$  мм. Удельный вес при  $0^\circ$  1,099.

Все материалы, идущие на производство ацетофенона, в том числе и уксусный ангидрид, должны быть абсолютно сухими. 100 г уксусного ангидрида растворяют при  $15^\circ$

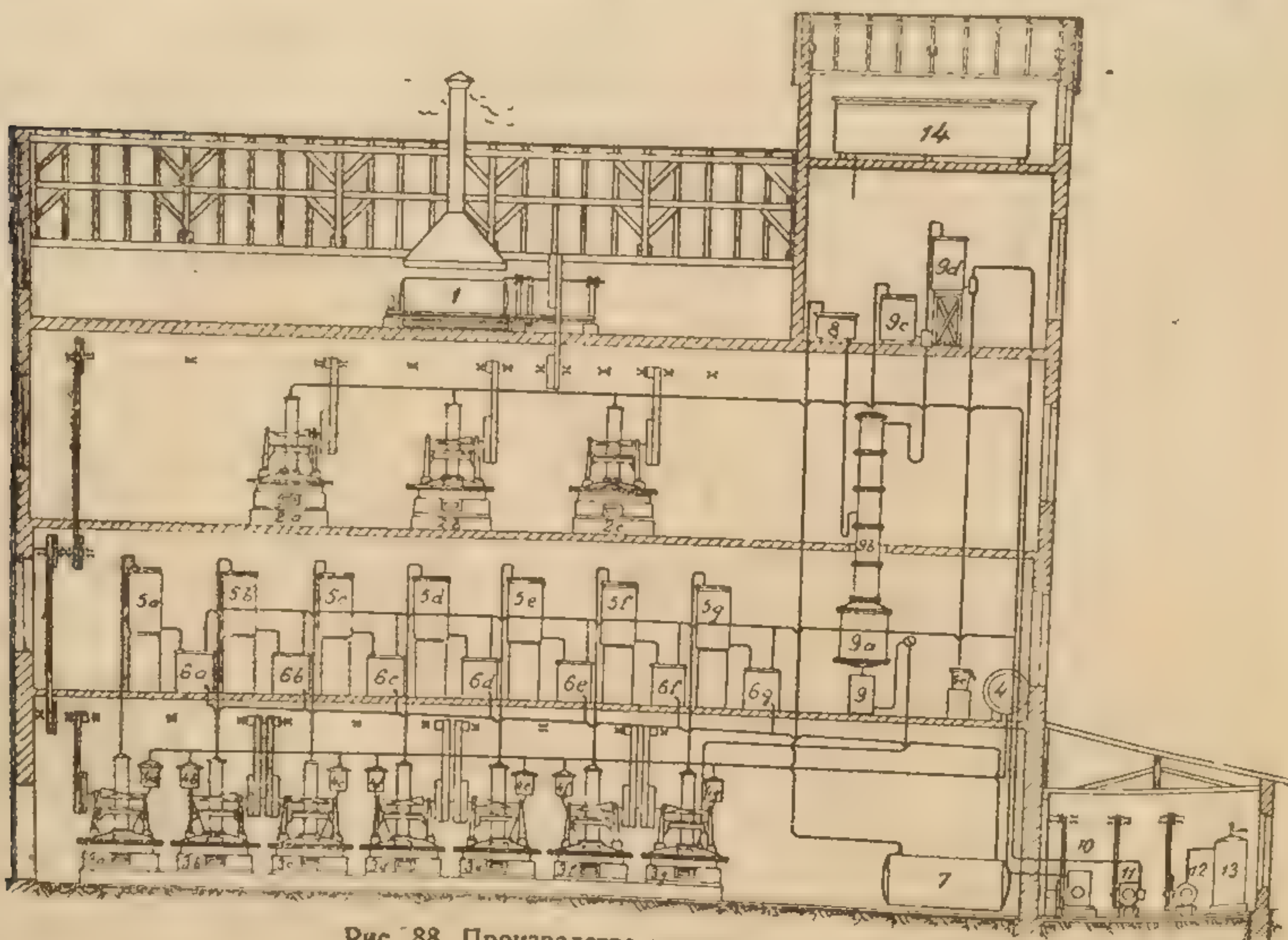


Рис. 88. Производство уксусного ангидрида.

около 2,7 г воды, которая лишь медленно вступает в реакцию с уксусным ангидридом, образуя уксусную кислоту.

Значительно большие трудности представляет производство безводного хлористого алюминия (353, 354), необходимого также для получения ацетофенона по реакции Фриделя и Крафта. САСШ лишь в последнее десятилетие подошли к более или менее удовлетворительному разрешению вопроса о производстве хлористого алюминия.

Главное затруднение в этом производстве — это материал для аппаратов хлорирования, так как хлор при очень высоких температурах имеющих место в этом процессе, разрушает почти все материалы.

Главнейшие методы производства хлористого алюминия следующие:

- 1) действие сухого хлора на металлический алюминий,
- 2) действие сухого хлористого водорода на металлический алюминий,
- 3) действие хлора на вещества, содержащие алюминий (например, боксит) в смеси с углем.

Последний метод ныне широко применяется в САСШ.

Приведенная на рис. 89 схема изображает производство хлористого алюминия действием хлора на смесь боксита с углем.



Боксит, содержащий менее 5% кремнезема и 3% окиси железа, загружается в мерник 1 и элеватором 2 подается в загрузочный бункер 3, откуда поступает во вращающуюся печь 4 обычно в боксите около 40%. Вода конденсируется в холодильнике 5, а обезвоженный боксит подается элеватором в воронку 7, где взвешивается на автоматических весах 8. Затем при помощи элеватора 9 в ту же воронку подается уголь, который тоже взвешивается. Все это подается через бункер 10 в измельчитель 11, снабженный циклонным сепаратором 12 для удержания пыли, где оба вещества перерабатываются в порошок. Затем все это поступает в смеситель 13, а оттуда в брикетную машину 14, которая при помощи асфальтовой массы прессует брикеты весом около 800 г каждый под давлением в 3000 фунтов на кв. дюйм. Прежде чем отправить эти брикеты на хлорирование, из них должны быть удалены углеводороды во избежание потерь хлора. Для этой цели брикеты при помощи элеватора 15 подаются в вертикальные реторты 16, где из них путем нагрева до 800° удаляются летучие составные части. Готовые брикеты, содержащие 82% боксита и 18% угля, направляются в печь для хлорирования 17. Эта печь выложена огнеупорным кирпичом, изолированным от железного кожуха слоем боксита, во избежание проникновения хлора через кладку к железу. Печь эта вмещает до 20 тонн брикетов. Первоначально эта печь разжигается при помощи тока воздуха, подводимого в трех местах 19. Когда температура печи достигнет 880°, прекращают ток воздуха и через трубу 18 пускают хлор в течение 8—10 часов. Хлористый алюминий с нижней части печи отводится через холодильник 20 в конденсатор 21. Кладку печи приходится менять приблизительно 3 раза в год. Затруднительным моментом в производстве является надежное устройство конденсаторов, так как хлористый алюминий, оседая на стенках конденсатора в виде мелкой пыли, значительно уменьшает теплопроводность стенок конденсатора. Поэтому в некоторых установках конденсаторы снабжают мешалками в виде скребков для удаления хлористого алюминия со стенок конденсатора. Хлористый алюминий упаковывается в САСШ в плоские стальные (иногда освинцованные) барабаны, в Германии же в керамиковые горшки. Тара для хлористого алюминия должна быть абсолютно герметична. В противном случае проникновение влаги в тару вызовет выделение хлористого водорода и, как следствие этого — разъедание железного барабана или разрыв керамикового сосуда вследствие внутреннего давления.

Вообще же надо заметить, что проведение реакций Фриделя и Крафтса в технике требует большой тщательности вследствие капризности термических условий как первоначальной реакции, так и реакции разложения, густоты реакционной смеси, способной при перекачивании забивать трубопроводы, и т. д. Все это усложняет техническое оборудование производства, требует квалифицированного наблюдения и влечет за собой многочисленные „детские болезни“ производства.

К тому же безводный хлористый алюминий представляет собою продукт неудобный в обращении (дымит и разлагается на воздухе), транспорте и хранении.

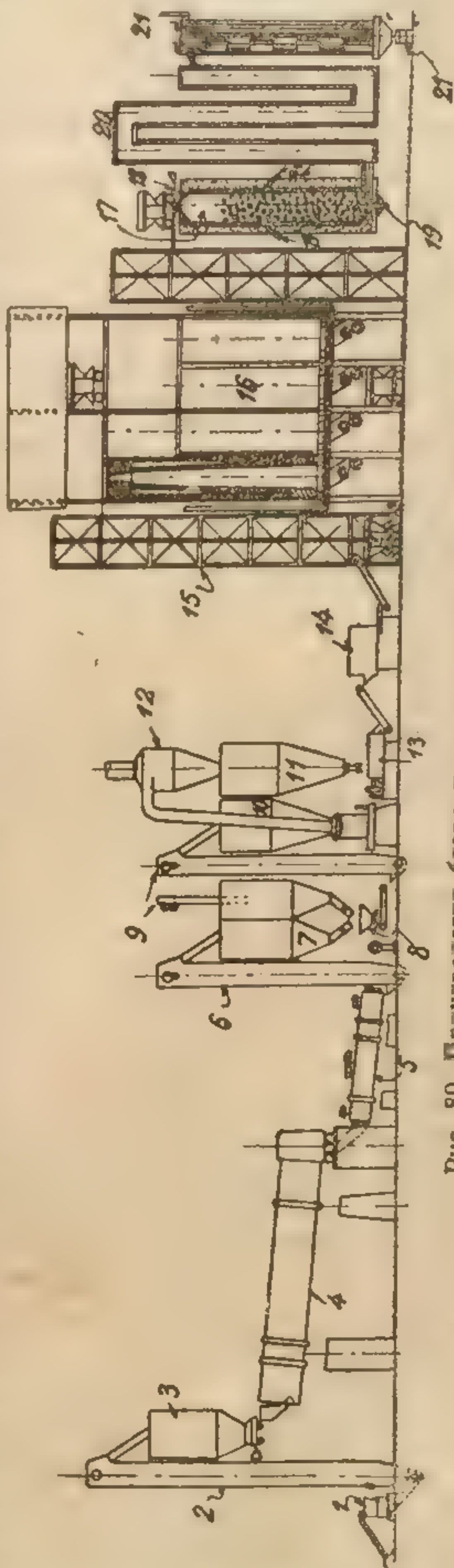


Рис. 89. Производство безводного хлористого алюминия.



Боксит, содержащий менее 50% кремнезема и 3% окиси железа, загружается в мерник 1 элеватором 2 подается в загрузочный бункер 3, откуда поступает во вращающуюся печь 4 с температурой около 1000° с целью удаления свободной и связанной воды, составляющей обычно в боксите около 40%. Вода конденсируется в холодильнике 5, а обезвоженный боксит подается элеватором в воронку 7, где взвешивается на автоматических весах 8. Затем при помощи элеватора 9 в ту же воронку подается уголь, который тоже взвешивается. Все это подается через бункер 10 в измельчитель 11, снабженный циклонным сепаратором 12 для удержания пыли, где оба вещества перерабатываются в порошок. Затем все это поступает в смеситель 13, а оттуда в брикетную машину 14, которая при помощи асфальтовой массы пресует брикеты весом около 800 г каждый под давлением в 3 000 фунтов на кв. дюйм. Прежде чем отправить эти брикеты на хлорирование, из них должны быть удалены углеводороды во избежание потерь хлора. Для этой цели брикеты при помощи элеватора 15 подаются в вертикальные реторты 16, где из них путем нагрева до 800° удаляются летучие составные части. Готовые брикеты, содержащие 82% боксита и 18% угля, направляются в печь для хлорирования 17. Эта печь выложена огнеупорным кирпичом, изолированным от железного кожуха слоем боксита, во избежание проникновения хлора через кладку к железу. Печь эта вмещает до 20 тонн брикетов. Первоначально эта печь разжигается при помощи тока воздуха, подводимого в трех местах 19. Когда температура печи достигнет 880°, прекращают ток воздуха и через трубу 18 пускают хлор в течение 8—10 часов. Хлористый алюминий с нижней части печи отводится через холодильник 20 в конденсатор 21. Кладку печи приходится менять приблизительно 3 раза в год. Затруднительным моментом в производстве является надежное устройство конденсаторов, так как хлористый алюминий, оседая на стенках конденсатора в виде мелкой пыли, значительно уменьшает теплопроводность стенок конденсатора. Поэтому в некоторых установках конденсаторы снабжают мешалками в виде скребков для удаления хлористого алюминия со стенок конденсатора. Хлористый алюминий упаковывается в САСШ в плоские стальные (иногда оцинкованные) барабаны, в Германии же в керамиковые горшки. Тара для хлористого алюминия должна быть абсолютно герметична. В противном случае проникновение влаги в тару вызовет выделение хлористого водорода и, как следствие этого — разведение железного барабана или разрыв керамикового сосуда вследствие внутреннего давления.

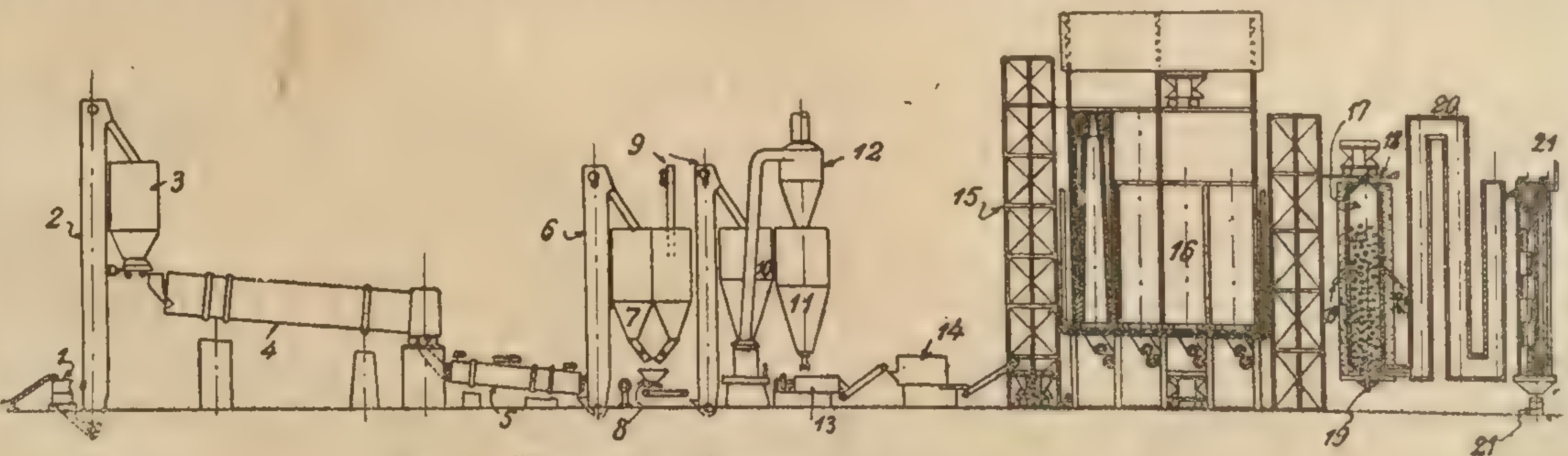


Рис. 89. Производство безводного хлористого алюминия.

Вообще же надо заметить, что проведение реакций Фриделя и Крафта в технике требует большой тщательности вследствие капризности термических условий как первоначальной реакции, так и реакции разложения, густоты реакционной смеси, способной при перекачивании забивать трубопроводы, и т. д. Все это усложняет техническое оборудование производства, требует квалифицированного наблюдения и влечет за собой многочисленные «детские болезни» производства.

К тому же безводный хлористый алюминий представляет собою продукт неудобный в обращении (дымит и разлагается на воздухе), транспорте и хранении.



Вместо хлористого алюминия можно пользоваться в вышеприведенных реакциях Фриделя и Крафтса также безводным хлорным железом, но выходы при этом получаются значительно хуже (382).

Кроме реакций Фриделя и Крафтса практическое значение может также иметь способ получения ацетофенона путем пропускания паров бензойной и уксусной кислот над катализаторами — окислами тория, железа или марганца при 460 — 470° (355 — 357).

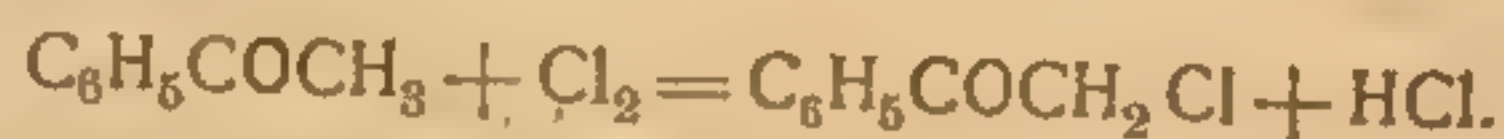
Ацетофенон содержится также в качестве составной части в каменноугольной смоле и может быть извлечен оттуда взбалтыванием смолы с 4% серной кислоты 60° В. Из полученной вытяжки после разбавления водой ацетофенон отгоняется водяным паром (358).

Однако, принимая во внимание, что ацетофенон получается загрязненным и требует дальнейшей очистки фенилгидразином, а также и то, что процентное содержание ацетофенона в каменноугольной смоле очень невелико, вряд ли можно признать процесс получения ацетофенона из каменноугольной смолы экономически выгодным.

Ацетофенон — кристаллическое тело с характерным запахом, имеющее т. пл. 20,5°, т. к. 202° и удельный вес при 15° — 1,0329.

Ацетофенон имеет применение в фармацевтической промышленности для получения снотворного средства — „гипнона“, а также для получения „атофана“ и „малярина“.

Очищенный ацетофенон должен быть подвергнут хлорированию для получения хлорацетофенона:



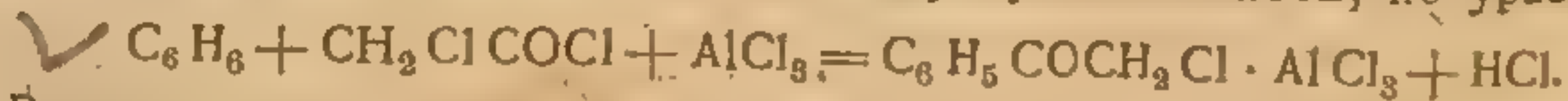
Хлорирование может производиться как пропусканием хлора в кипящий ацетофенон, так и в растворах ацетофенона в ледяной уксусной кислоте, сероуглероде, спирте и т. д.

При хлорировании ацетофенона, особенно без участия растворителя, необходимо следить за быстрым удалением из сферы реакции хлористого водорода, так как присутствие его может вызвать побочные реакции.

Для выделения хлорацетофенона после хлорирования его подвергают кристаллизации. Кристаллы могут быть отделены на центрифуге, а маточный раствор, содержащий некоторое количество непрохлорированного ацетофенона, отправляется на вторичное хлорирование.

Хлорацетофенон может быть также получен непосредственно, минуя ацетофенон.

Для этой цели может служить реакция Фриделя и Крафтса, в которой исходят из бензола и хлорангидрида хлоруксусной кислоты, по уравнению:



Реакция ведется в растворе сероуглерода или в присутствии избытка бензола.

В эмалированный реактор загружают бензол и хлористый алюминий и туда же постепенно прибавляют хлорангидрид хлоруксусной кислоты, при чем поддерживается температура около 25°. Во время реакции ведется непрерывное размешивание. По окончании приливания хлорангидрида хлоруксусной кислоты реакционная смесь нагревается до 60° в течение 2 часов для окончания реакции. Затем через кран на дне аппарата содержимое реактора выливается в воду. Реакция разложения экзотермична и требует достаточно надежного охлаждения. После разложения реакционной смеси эта смесь направляется в отстойник, где отстаивается в два слоя. Нижний слой состоит из водного раствора хлористого алюминия, а верхний — из раствора хлорацетофенона в бензоле. Нижний слой спускают, а бензольный хлорацетофенон направляется в эмалированный перегонный куб, где производится отгонка бензола. Отогнанный бензол может быть высушен и снова пущен на производство.

Для окончательного  
уменьшения или п. д. хлорангидрида  
хлорангидрида в к. к. 3 С

Для выхода хлора  
для получения расщепления  
сульфуром, по реак

или фосгеном (361).  
Хлорангидрид хлоруксусной  
кислоты на дихлорэтане

Хлорацетофенон  
в жидком состоянии обладает  
температурой кипения 58—59°. Удельные веса

|   |       |
|---|-------|
| t | 0     |
| d | 1,334 |

Упругость пара

|   |   |
|---|---|
| t |   |
| p | 0 |

Удельная теплота  
Хлорацетофенон  
в бензоле (40 г хлорацетофенона в 100 г бензола). Растворим так же в эфире. Растворим в бензоле (63 г хлорацетофенона в 100 г бензола). Водой не разлагается. Сильно окисляется. При действии азотной кислоты окисляется. Реакция протекает

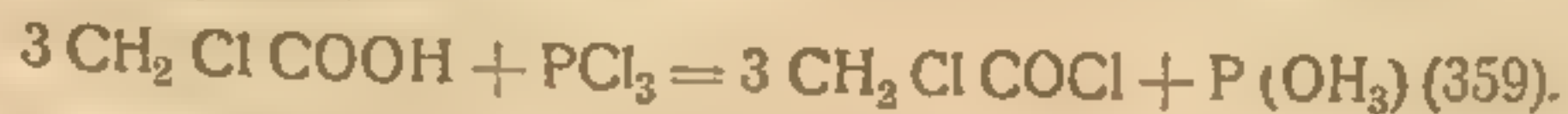
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

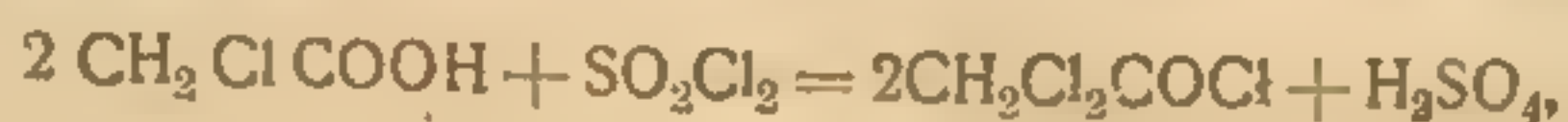


Для окончательной очистки хлорацетофенона его можно перегнать в вакууме или подвергнуть перегонке с водяным паром.

Хлорангидрид хлоруксусной кислоты получается при помощи обычной для получения хлорангидридов кислот реакции:



Хотя выход хлорангидрида получается хороший, но в технике выгоднее пользоваться для получения рассматриваемого хлорангидрида не хлористым фосфором, а хлористым сульфуром, по реакции (360):



или фосгеном (361).

Хлорангидрид хлоруксусной кислоты может быть получен также действием соляной кислоты на дихлорэтилвиниловый эфир (см. стр. 164), по реакции (362):



### Свойства хлорацетофенона.

Хлорацетофенон — кристаллическое вещество белого цвета. В чистом состоянии обладает приятным запахом. Температура плавления его в чистом состоянии 58—59°. Кипит без разложения при температуре 244—245°.

Удельные веса хлорацетофенона ( $d$ ) при различных температурах ( $t$ ):

| $t$ | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 58    |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d$ | 1,334 | 1,328 | 1,321 | 1,305 | 1,288 | 1,271 | 1,189 |

Упругость пара ( $p$  мм) хлорацетофенона при различных температурах ( $t$ ):

| $t$ | 0      | 15     | 25     | 35     | 50     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| $p$ | 0,0017 | 0,0078 | 0,0198 | 0,0473 | 0,1580 |

Удельная теплота 0,264 кал.; скрытая теплота плавления 89 кал.

Хлорацетофенон практически нерастворим в воде (1 г на л).

Хлорацетофенон легко растворим во многих органических растворителях — в бензоле (40 г хлорацетофенона в 100 г бензола), спирте, сероуглероде, эфире. Растворим также в некоторых О. В. — фосгене (9,6% по весу), хлорциане (63 г хлорацетофенона в 100 г хлорциана). Отчасти растворим в хлорном олове и четыреххлористом титане.

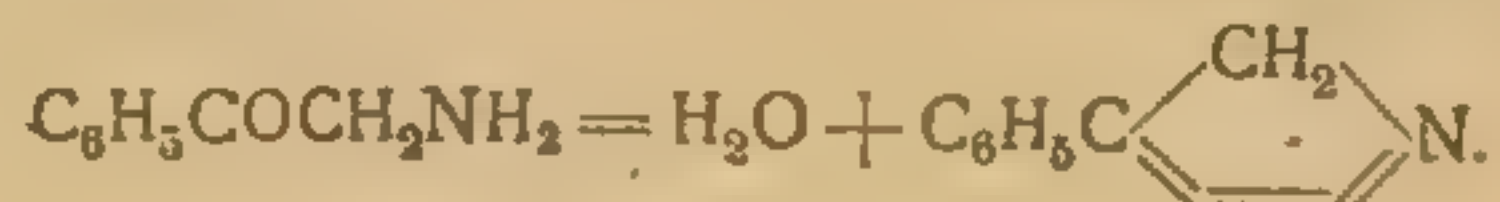
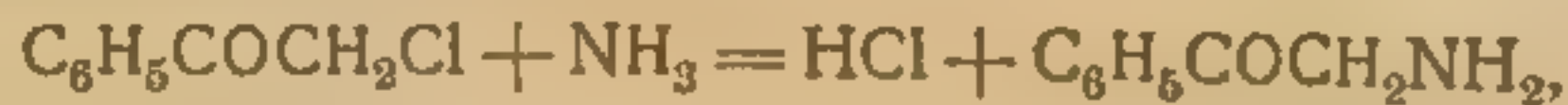
Водой не разлагается даже при кипячении.

Разлагается водными щелочами, особенно быстро при нагревании.

Сильными окислителями окисляется в бензойную кислоту.

При действии аммиака на хлорацетофенон образуется соединение, изомерное индолу — изоиндол (338).

Реакция протекает по схеме:





Суротропином хлорацетофенон образует продукт присоединения  $C_6H_5COCH_2[N_4(CH_2)_6]Cl$  (363).

В отличие от других соединений с карбонильной группой, хлорацетофенон не соединяется с бисульфитом натрия.

Хлорацетофенон, вполне очищенный от  $HCl$ , не действует на металлы.

Важным свойством этого О. В. является его стойкость при высоких температурах. Это дает возможность снаряжать снаряды сплавом хлорацетофенона с тротилом. Стойкость такого сплава вполне достаточна, если хлорацетофенон не содержит  $HCl$ .

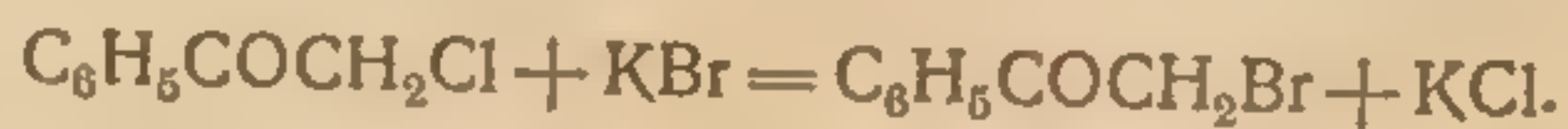
При возгонке тем или иным образом хлорацетофенон образует дым, что увеличивает в значительной степени его боевую ценность.

Слезоточивое действие хлорацетофенона проявляется уже в концентрациях 0,3 мг/куб. м.

Главные виды его возможного боевого применения — осколочно химические снаряды и ядовито-дымные шашки.

#### БРОМАЦЕТОФЕНОН $C_6H_5COCH_2Br$ . Молекулярный вес 199.

Для получения бромацетофенона существует ряд методов (364—366). Он может быть получен бромированием ацетофенона в растворе четыреххлористого углерода при температуре 45—50°. Может быть получен также действием бромистого калия на хлорацетофенон в спиртовом растворе:



Бромацетофенон представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 51° и т. к. 133—135°—12 мм с частичным разложением.

Его слезоточивые свойства значительно сильнее, чем у хлорацетофенона. Стойкость же его заметно ниже.

Непосредственная замена галоида на группу  $CN$  в галоидозамещенных ацетофенонах не удается.

#### § 39. Альдегиды.

##### АКРОЛЕИН $CH_2=CH \cdot COH$ . Молекулярный вес 40.

Название „акролеин“ (асег — острый, oleum — масло) присвоено первому члену ряда непредельных альдегидов — акриловому альдегиду.

Он обладает резко выраженными слезоточивыми и общетоксическими свойствами и применялся в минувшую войну Францией, начиная с 1916 года, главным образом для начинки ручных гранат. Во время войны во Франции было произведено до 200 тонн акролеина.

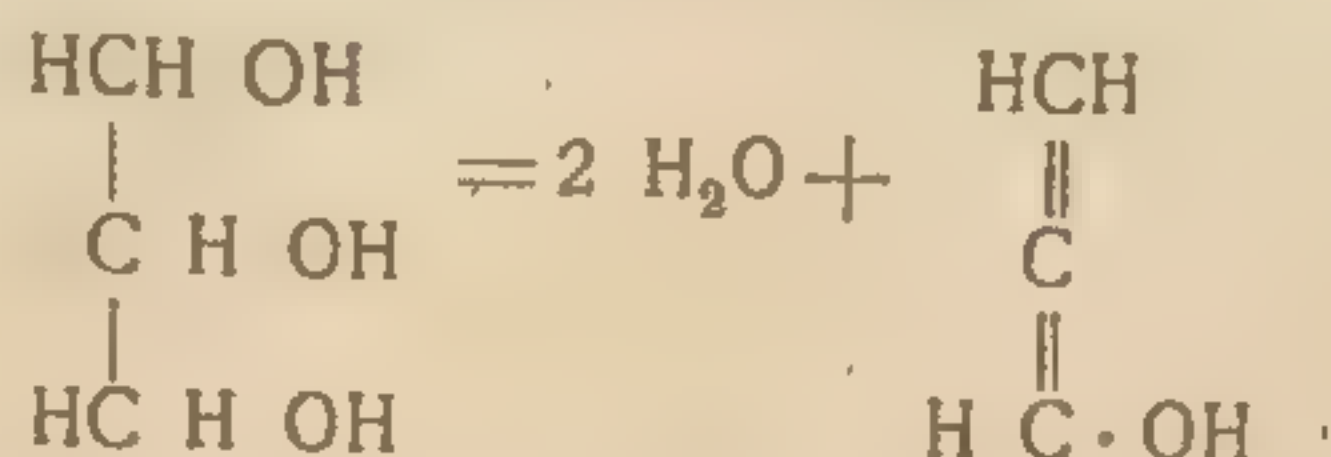
Мирное применение акролеина возможно — для получения колоидных металлов (367), а также для получения пластических масс, образующихся при конденсации акролеина с фенолами (368).

Способы получения акролеина. Акролеин был впервые получен в чистом состоянии Редтенбахером (369) в 1843 г., после того как еще ранее целый ряд исследователей обнаружили акролеин в качестве летучей составной части продуктов перегонки жиров.

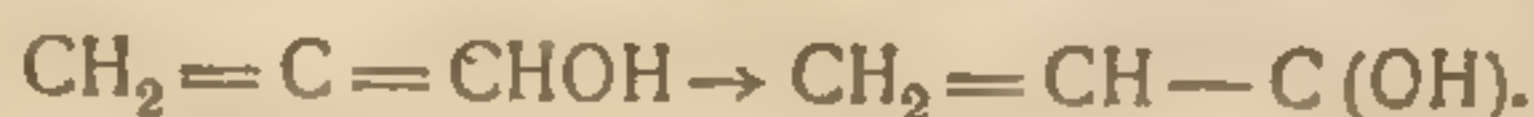
Большинство известных способов получения акролеина заключается в отнятии двух молекул воды от глицерина (369—378).



Это отнятие воды легче всего представить себе таким образом, что сначала образуется ненасыщенный спирт, по реакции:



Так как образующийся спирт имеет гидроксил на ненасыщенном атоме углерода, а такие спирты очень нестойки и в свободном состоянии неизвестны, то он сейчас же претерпевает, как и во всех известных случаях, превращение в альдегид:



Впрочем, это только одно из наиболее вероятных объяснений хода реакции дегидратации глицерина.

Что же касается средств, служащих для отнятия воды от глицерина, то в этом отношении сделаны различные предложения.

Предлагалось нагревать 1 часть сырого глицерина с 0,6 частей борной кислоты тонкостенной реторте до прекращения выделения воды. После отгонки получается акролеин с выходом до 54% против теории (371).

Затем было предложено употреблять в качестве обезвоживающего средства фосфорную кислоту (372).

К самому последнему времени относится предложение применять для указанной цели сульфат магния (376).

Наиболее разработанным и дающим наилучшие результаты является способ известного французского химика, много работавшего в области О. В. — Мурэ (375).

Мурэ испытал целый ряд обезвоживающих средств (соли магния, фосфорный ангидрид, глинозем и др.) и пришел к заключению, что наилучшим является смесь 5 частей бисульфата калия ( $\text{KHSO}_4$ ) и 1 части безводного сульфата натрия или калия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

Такая смесь обеспечивает равномерный ход реакции, приводит к продукту лучшего качества и дает хороший выход.

Кислоты, получающиеся в реакции изготовления акролеина, разъедают в более или менее короткий срок металлы — железо и особенно свинец и олово. Наиболее стойким металлом, из которого и рекомендуется изготовлять аппаратуру при получении акролеина, является чугун и, в меньшей степени, медь.

Органические загрязнения глицерина оказывают большое влияние на выход продукта, заметно уменьшая его. Поэтому следует применять глицерин, остающийся при выпаривании постоянный остаток не более 0,5%.

Процесс изготовления акролеина проводится следующим образом.

В чугунный котел загружают 5 частей  $\text{KHSO}_4$ , 1 часть  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 1,5 части глицерина 28° В.

Котел нагревается до 195—200°. Выделяющиеся из котла пары охлаждаются циркуляцией воды вокруг отводной трубы. Отходящие пары состоят из акролеина, водяного пара и загрязнений, увлекаемых при кипении водяным паром. Для разделения этой смеси паров применяют фракционную конденсацию.

Первоначальная конденсация производится при 70—75°, при чем при этой температуре конденсируется большая часть водяных паров и вместе с ними оседают загрязнения.



Оставшиеся водяные пары и пары акролеина подвергаются дальнейшему охлаждению, при чем после общего сжижения в приемнике получается жидкость, состоящая из двух слоев: нижний слой — вода, насыщенная акролеином, и верхний — акролеин, насыщенный водой и содержащий увлеченные или растворенные примеси, придающие ему зеленовато-желтый оттенок.

По мере отгонки, когда количество глицерина убывает, он непрерывно добавляется в котел. Операция заканчивается, когда благодаря потере активности обезвоживающей смеси выход акролеина уменьшается.

После разделения в сепараторе двух слоев акролеин подвергается длительному перемешиванию с сухим и мелким порошком двууглекислой соды для нейтрализации содержащихся в нем кислот.

В результате операции получается акролеин приблизительно следующего состава: чистого акролеина — 90%, воды — 5%, органических примесей — 5%.

Для получения чистого акролеина достаточно тщательно высушить указанную смесь плавленым хлористым кальцием, а затем перегнать, выделив часть, кипящую при 53°. Выход чистого продукта в этом случае около 66%.

Применявшийся французами акролеин не сушился и не перегонялся, а представлял собою смесь указанного ранее состава с прибавлением стабилизатора.

#### Свойства акролеина.

**Физические свойства.** Чистый акролеин — бесцветная жидкость с т. к. 52,4° и уд. вес. при 20° — 0,8410. Жидкость очень подвижна и обладает большим коэффициентом преломления. Температура затвердевания лежит около — 88°.

Сырой акролеин обычно имеет вид зеленовато-желтой жидкости с уд. вес. — 0,860 при 15°.

Летучесть акролеина весьма значительна — до 407 000 мг в куб. м при 20° С.

Акролеин растворим в 2-3 частях воды и во всех органических растворителях. Он сам в свою очередь является хорошим растворителем для ряда органических веществ.

Горит белым светящимся пламенем.

**Химические свойства.** Чистый акролеин — вещество крайне неустойчивое. Он способен к двум видам полимеризации: „дизакрильной“ и „смоляной“.

Дизакрильная полимеризация заключается в способности акролеина самопроизвольно, быстро и необратимо превращаться в твердое, белое и нерастворимое вещество, так называемый „дизакрил“, состав и строение которого еще совершенно не изучены.

Дизакрильная полимеризация ускоряется действием света, нагревания и определенными примесями, между прочим следами кислот.

Интересно отметить, что так как полимеризация акролеина в дизакрил происходит по всей массе акролеина и сопровождается сильным сжатием жидкости, то все стеклянные сосуды, независимо от их толщины, где происходит эта полимеризация, дают трещины.

Борьба с дизакрильной полимеризацией оказалась вполне возможной, после того как Мурэ случайно обнаружил, что полифенолы (резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогалол) в количестве от 0,05 до 0,2% оказывают уже стабилизирующее влияние на акролеин, препятствуя на долгий срок возникновению указанного вида полимеризации (379 — 381).

Сущность действия стабилизаторов акролеина в настоящее время еще не вполне выяснена.

Стабилизирующее влияние на акролеин, но в значительно более слабой степени, оказывает прибавление фенола или бикарбоната натрия.



Значительно труднее оказывается борьба с другим видом полимеризации — смоляной.

Эта полимеризация заключается в том, что под влиянием определенных примесей и, особенно, следов свободных оснований или металлических солей акролеин превращается сначала в смолу, растворимую в алкоголе или эфире, а затем в нерастворимую резиноподобную массу.

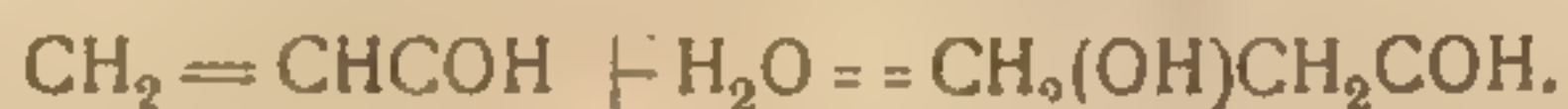
Средства борьбы с этим видом полимеризации неизвестны, как и не всегда известны вызывающие ее причины.

Однако, оказывается, что сырой акролеин указанного ранее состава, содержащий воду и органические примеси, не подвергается смоляной полимеризации.

Полагают, что те постоянные примеси, которые образуются при изготовлении акролеина и состав которых точно еще не выяснен, оказывают стабилизирующее влияние в отношении смоляной полимеризации. Это стабилизирующее влияние простирается на долгий срок, по крайней мере — не менее, чем на 1 год.

Температура 70 — 75°, при которой, как указывалось выше, отгоняются пары акролеина, как раз и является той температурой, при которой сохраняется необходимое для целей стабилизации количество примесей — 3 — 5%. Больше количество примесей уже не обеспечивает стойкости акролеина против смоляной полимеризации.

Вода действует на акролеин лишь при 100°, при чем образуется гидроакриловый альдегид:



Щелочи легко полимеризуют акролеин, тогда как аммиак дает с ним соединение, неправильно называемое „акролеин-аммиак“:



Этот последний при сухой перегонке дает летучее основание — пиколин:

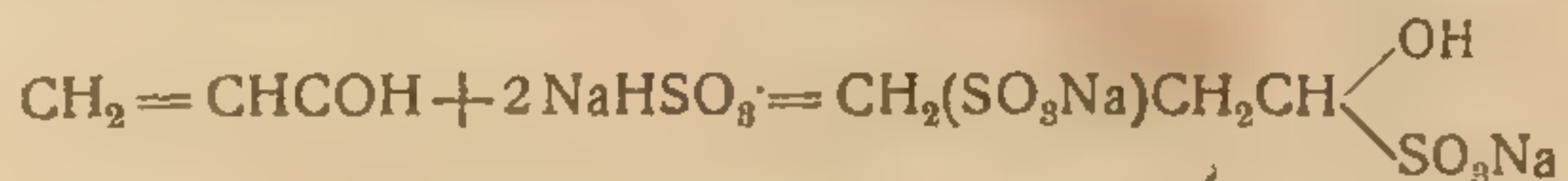


Кислород воздуха, присоединяясь к акролеину, дает акриловую кислоту



Более сильные окислители окисляют акролеин в смесь кислот — муравьиной и уксусной.

Бисульфит натрия реагирует с акролеином по уравнению:



Акролеин способен присоединять молекулу галоидоводородной кислоты, образуя β-хлорпропионовый альдегид:



а также 1 молекулу галоида с образованием α-β-дигалоидпропионовый альдегид α:



Этот последний, отдавая 1 молекулу галоидоводородной кислоты, образует α-галоидоакролеин:



где X — галоген.

Токсические свойства последних представляют, видимо, интерес но данных о них в литературе нет.



Акролеин дает все качественные реакции альдегидов.

Чистый акролеин, искусственно стабилизированный, равно как и хорошо нейтрализованный сырой акролеин, не действует на металлы, даже при нагревании до 80°. Акролеин не действует также на каучук.

Следует добавить, что акролеин весьма энергично реагирует с дымообразователями ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AsCl}_3$ ) и не может быть непосредственно с ними смешан.

## ГЛАВА IV.

### Четвертая группа отравляющих веществ.

#### § 40. Основные типы органических соединений серы.

Органические соединения серы можно разделить на две группы:

1. Соединения, которые могут быть рассматриваемы как получившиеся из соответствующих кислородных соединений путем замены в них атома кислорода на атом серы.

2. Соединения, которые могут быть рассматриваемы как получающиеся из серной или сернистой кислот путем замены их гидроксидов на ароматические или алифатические радикалы.

Соединения же, которые могут быть произведены от серной кислоты путем замены ее водорода на радикалы, не входят в указанную классификацию; их принято рассматривать как сложные эфиры серной кислоты.

К первой из указанных групп относятся следующие типы:

Меркаптаны или тиоалкоголи . . . . .  $\text{R}-\text{S}-\text{H}$

Сульфиды или тиоэфиры . . . . .  $\text{R}-\text{S}-\text{R}$

Дисульфиды или дитиоэфиры . . . . .  $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$

Тиокислоты . . . . .  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{S} \end{smallmatrix}$  и  $\text{R}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

Сульфониевые соединения . . . . .  $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{smallmatrix}$

Ко второй из указанных групп относятся:

Сульфокислоты . . . . .  $\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

Сульфиновые кислоты . . . . .  $\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$

или  $\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$

Сульфоокиси . . . . .  $\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{R}$

Сульфоны . . . . .  $\text{R}-\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-\text{R}$



В военно-химической практике нашли себе применение соединения, относящиеся к производным меркаптанов (перхлорметилмеркаптан), тиоэфиров (иприт) и тиокислот (тиофосген).

Кроме того, применялись также сложные эфиры серной кислоты и ее хлорангидриды.

При рассмотрении реакций этих О. В. и их производных нам придется касаться соединений, относящихся ко всем упомянутым типам.

#### § 41. Производные меркаптанов.

Меркаптаны сравнительно мало токсичны. Они обладают лишь весьма резким запахом. Так, метилмеркаптан проявляет свой запах уже в количествах 1:460 000 000. Поэтому меркаптаны могут служить для имитации О. В. во время полевых войсковых занятий.

Бутилмеркаптан  $C_4H_9HS$  обладает слезоточивым действием и одно время применялся даже в минувшую войну, но в виду слабости этого действия был оставлен.

Галоидозамещенные меркаптаны обладают более сильными токсическими свойствами. Так, например,  $\beta$ -хлорэтилмеркаптан обладает уже некоторыми нарывными свойствами.

Замещение же в метилмеркаптани всех водородов на хлор дает перхлормеркаптан, уже настолько токсичный, что это О. В. фигурировало одно время на полях сражений; французы снаряжали им ручные гранаты. Однако, это О. В. вскоре было оставлено, так как сравнительно невысокая его токсичность не оправдывала затраты на его изготовление таких ценных во время войны материалов, как сера и хлор.

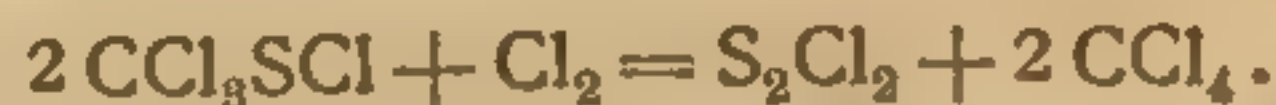
ПЕРХЛОРМЕТИЛМЕРКАПТАН  $CCl_3SCl$ . Молекулярный вес 186.

Перхлорметилмеркаптан представляет собою, как уже было сказано, продукт полного хлорирования метилмеркаптана.

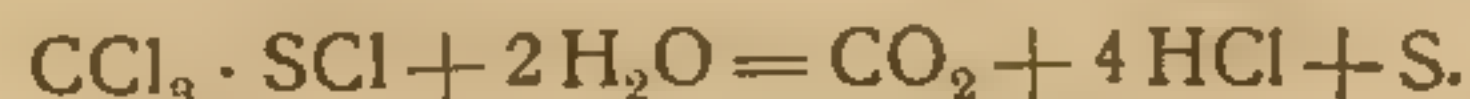
Он получается хлорированием сероуглерода (383—387) при температуре не выше  $25^\circ$ , по реакции:



Для ускорения реакции можно прибавить к реакционной смеси следы иода. Ускорение же хлорирования при помощи поднятия температуры ведет к образованию четыреххлористого углерода по следующей реакции, осуществляемой даже в промышленном масштабе:



Перхлорметилмеркаптан — жидкое масло с очень скверным запахом, кипящее при  $149^\circ$  с небольшим разложением и обладающее уд. вес. при  $0^\circ$ —1,722. Разлагается водой только при нагревании, по уравнению:



Азотной кислотой перхлорметилмеркаптан окисляется в хлорангидрид трихлорметилсульфоислоты  $CCl_3 \cdot SO_2Cl$  — соединение, обладающее заметной токсичностью (т. пл.  $135^\circ$ ).

Перхлорметилмеркаптан разлагается железом уже при обыкновенной температуре.



## § 42. Производные тиокислот.

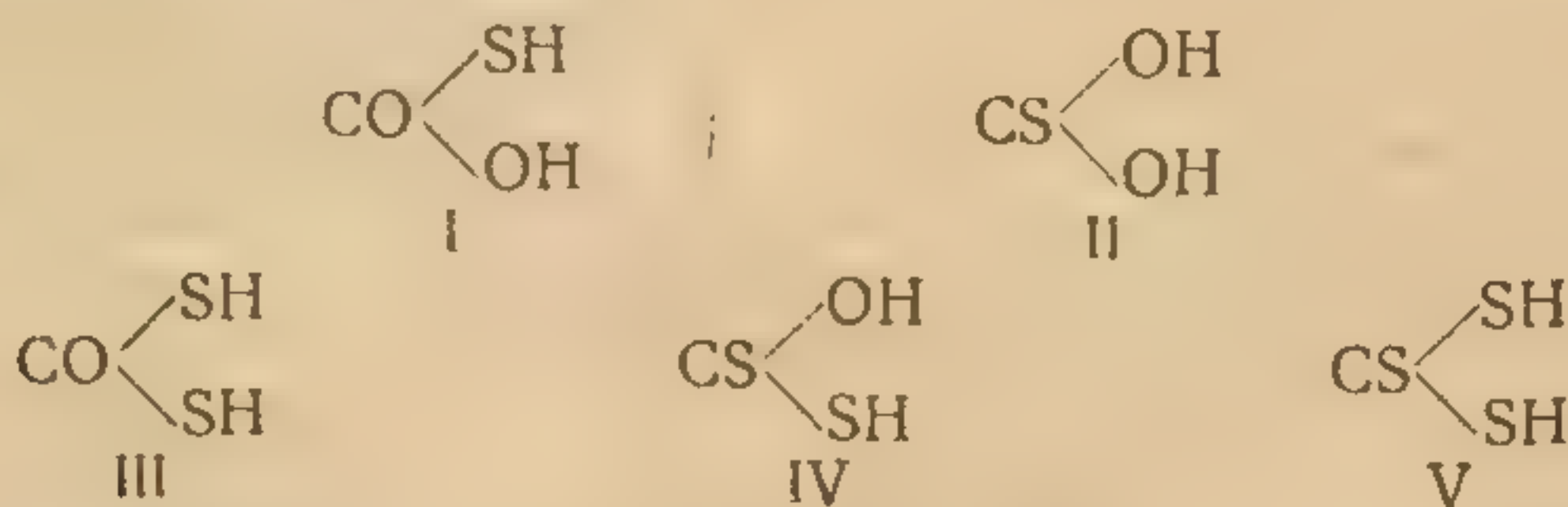
Сюда относится тиофосген  $\text{CSCl}_2$ , являющийся, как будет показано ниже, производным тиоугольной кислоты. Он применялся в минувшую войну одно время французами, под названием „лакритит“.

По своим токсическим свойствам тиофосген значительно уступает фосгену, но обладает в отличие от фосгена также и слезоточивыми свойствами. Последние, впрочем, невелики, и уступают, например, бромацетону.

**ТИОФОСГЕН  $\text{CSCl}_2$ . Молекулярный вес 114.**

Подобно тому как фосген является полным хлорангидридом угольной кислоты, так тиофосген является полным хлорангидридом тиоугольной кислоты.

Тиоугольная кислота в свободном состоянии неизвестна. Известны лишь ее производные, отвечающие монотиоугольной кислоте, имеющей две формы: тиоугольной кислоты (I) и тионугольной кислоты (II); дитиоугольной кислоте, имеющей также две формы: дитиоугольной кислоты (III) и тион-тиоугольной кислоты (IV); и, наконец, тритиоугольной кислоте (V). Последняя известна в свободном состоянии:



Таким образом, тиофосген является полным хлорангидридом тион-угольной кислоты.

Тиофосген получается восстановлением перхлорметилмеркаптана хлористым оловом (383, 386, 387—391), по реакции:



Тиофосген — оранжево-красная жидкость с резким запахом, кипящая при  $73,5^\circ$  и имеющая уд. вес 1,5. Дымит на воздухе вследствие окисления в  $\text{COCl}_2$  и  $\text{SO}_2$ , связанного с фосфоресценцией. Очень устойчив к действию воды: только при долгом кипячении с нею он распадается по реакции:



Та же реакция происходит и со щелочами.

С аммиаком же тиофосген реагирует с образованием роданистого аммония; с первичными ароматическими аминами он образует горчичные масла.

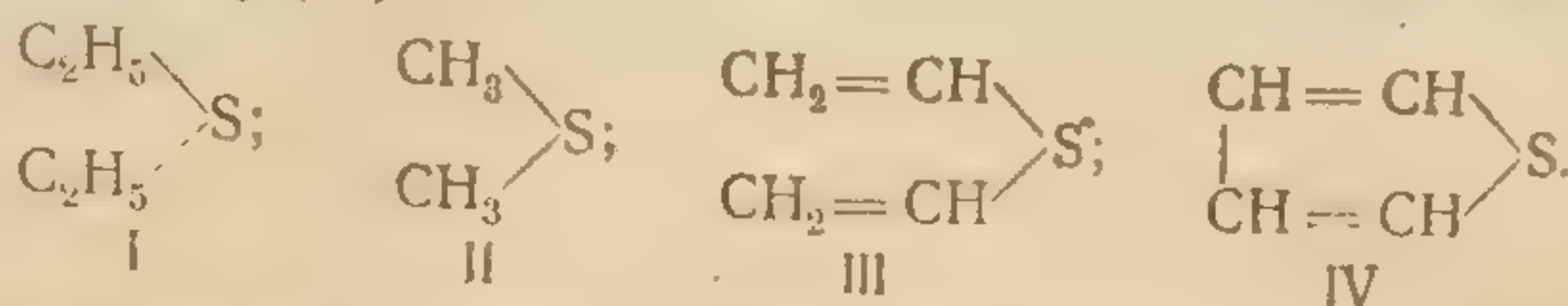
Тиофосген легко соединяется с хлором, образуя снова перхлорметилмеркаптан. На солнечном свегу тиофосген полимеризуется в дитиофосген (аналог дифосгена) —  $\text{ClCSSCCl}_3$  — бесцветные кристаллы с температурой плавления  $116^\circ$  (392).

## § 43. Тиоэфиры (сульфиды).

Сульфиды, изученные в настоящее время, в том числе и сульфиды с не-предельными радикалами, не обладают сколько-нибудь заметными токсическими свойствами, если в радикале их не содержится галоида. Так этилсульфид (I) совершенно индифферентное в этом отношении вещество; метилсульфид (II), хотя



и обладает токсическими свойствами, но они даже меньше, чем у сероводорода; то же относится к винилсульфиду (III) и к циклическим сульфидам например — тиофену (IV):

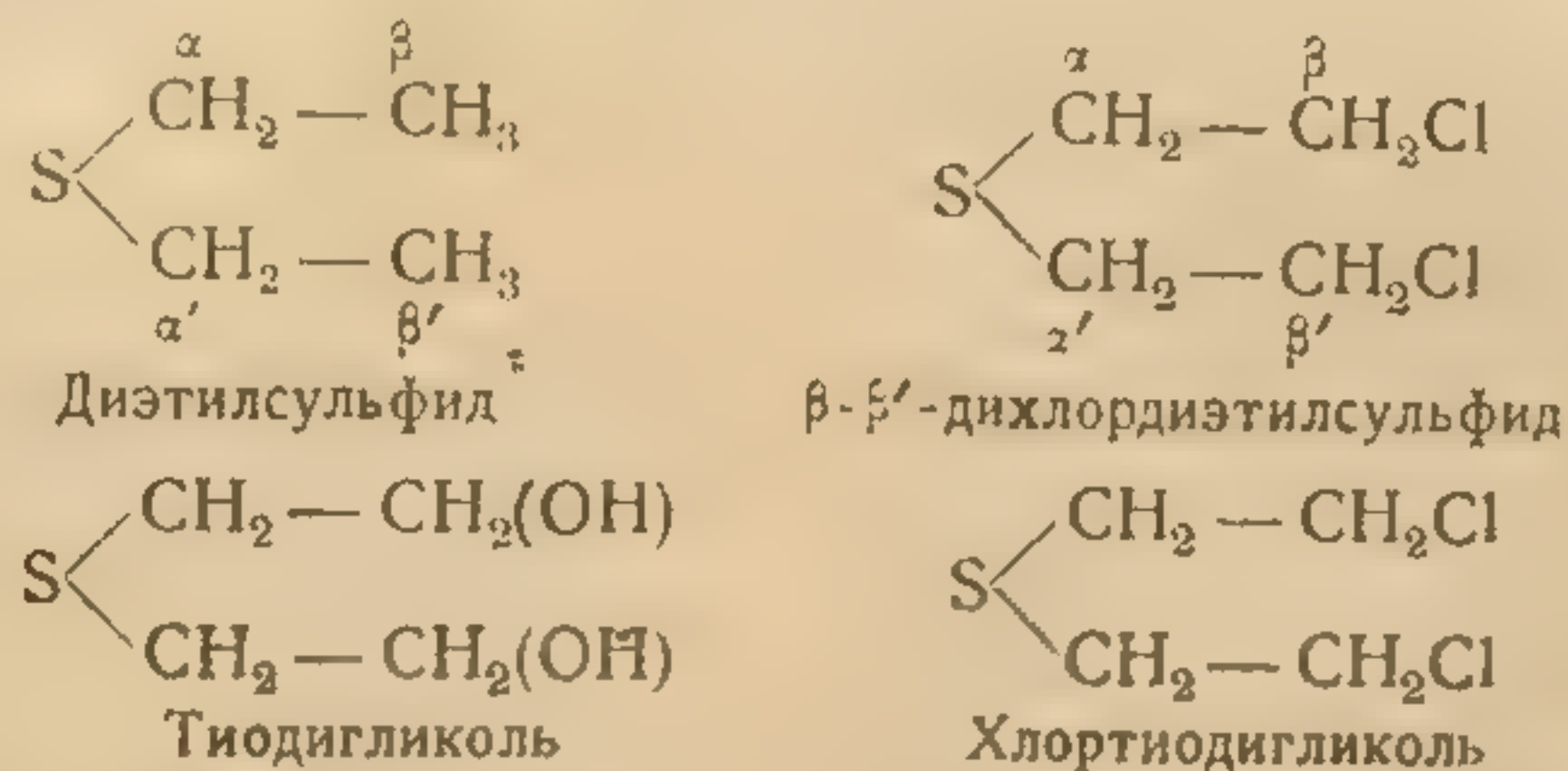


Введение галоида в радикал сульфидов заметно повышает, их токсические свойства. Однако, размеры токсичности и характер действия в галсидозамещенных сульфидах сильно колеблются в зависимости от характера молекулы и положения в ней галоида, в чем на нескольких примерах мы убедимся ниже.

Наиболее сильно действующим из галсидозамещенных сульфидов оказался так называемый „иприт“, приобретший известность как одно из важнейших О. В.

ИПРИТ  $(\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2)_2\text{S}$  (440). Молекулярный вес 159.

Название «иприт» присвоено  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфиду, или иначе — хлортиодигликолю, по месту первого применения этого вещества в минувшую войну (на Ипре в 1917 году):



Способы получения иприта. Первая полная и тщательная работа по иприту<sup>1)</sup> принадлежит В. Мейеру (393).

Работе Мейера предшествовал ряд интересных работ других авторов, но в этих работах иприт получался с небольшим выходом и не был полностью изолирован.

Так еще Дебре (394) исследовал реакцию между этиленом, монохлористой и дихлористой серой ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{SCl}_2$ ). В результате была получена жидкость, подробно неисследованная автором, но представляющая, судя по внешнему ее описанию, иприт.

Затем Риши (395) получил также, повидимому, весьма малое количество нечистого иприта, в результате реакции между хлором и сернистым этилом.

Более интересная работа, нашедшая свое отражение в более поздних работах, произведена Ниманом (396) и в том же году — Гютри (397).

Они действовали сухим этиленом на раствор хлора в многохлористой сере (Гютри — на смесь состава  $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ , а Ниман —  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ ).

Авторы установили сильное физиологическое действие продукта реакции — иприта, но, как и предыдущие авторы, не довели работы до конца.

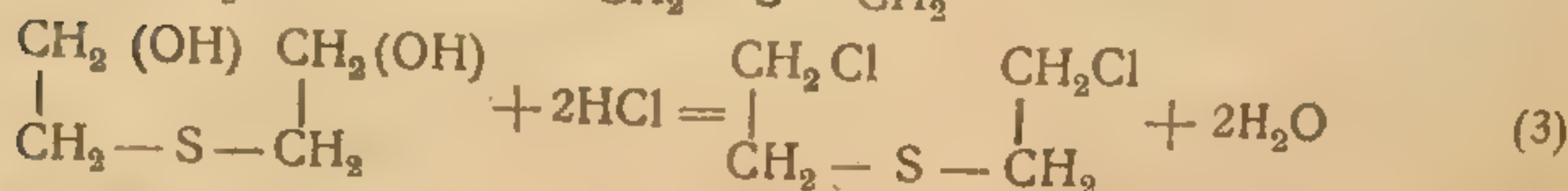
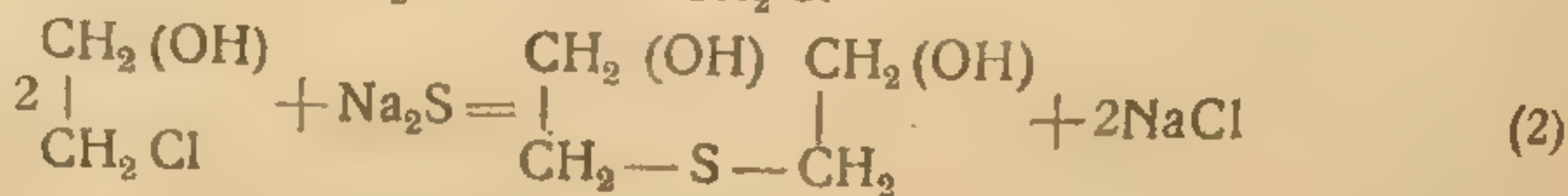
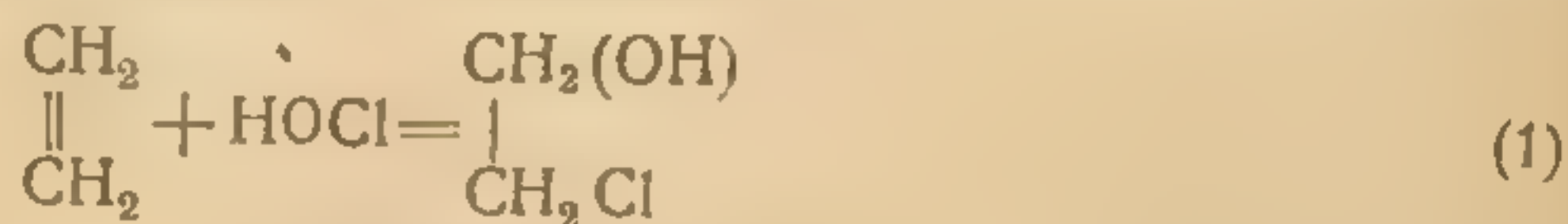
Затем еще другие авторы (398, 399) исследуют реакцию между этиленом и хлористой серой, но им также не удается изолировать чистый продукт реакции.

<sup>1)</sup> Для сокращения мы относим название „иприт“ и к тому времени, когда этого названия еще не существовало.



По способу Мейера готовила иприт во время войны Германия в больших количествах (198). Первоначальная экспериментальная работа в лабораториях союзников велась также в направлении промышленного осуществления реакции Мейера, но сложность работы заставила их перейти к другим методам, о которых ниже.

Процесс получения иприта по Мейеру (так называемого „Мейеровского иприта“) выражается следующим рядом уравнений:



Первая стадия процесса, выраженная уравнением (1), заключается в действии хлорноватистой кислоты на этилен, в результате чего образуется хлоргидрин гликоля.

Это — наиболее трудная часть процесса, когда речь идет о его промышленном осуществлении.

Германия, решив производить иприт по рассматриваемому способу, уже имела готовое производство хлоргидрина гликоля, являющегося необходимым продуктом для получения индиго по способу Баденской содово-анилиновой фабрики.

Процесс получения хлоргидрина гликоля заключался в следующем (198).

Реакция проводилась в железном освинцованном сосуде (см. рис. 90), изолированном пробковой изоляцией от внешней среды, чтобы помешать проникновению тепла из этой среды. Сосуд снабжен мешалкой *M* и свинцовыми змеевиками *C*, по которым циркулирует соляной рассол.

В сосуд вводится хлорная известь в количестве, достаточном для производства 500 кг активного хлора, и 5 куб. м воды. Затем пускают в ход мешалку и в массу через трубу *A* поступает 20 куб. м углекислого газа. После этого через трубу *B* пускается этилен и, наконец, одновременно этилен и углекислый газ. Когда скорость поглощения этилена уменьшается, увеличивают приток углекислоты. Реакция проводится при температуре 5° и заканчивается тогда, когда этилен перестает поглощаться и жидкость в контрольном сосуде *D* при пробе на иодокрахмальную бумажку не показывает присутствия свободного хлора.

После этого жидкость насосом *E* перекачивается в фильтр-пресс, где отделяется углекислый кальций. Отжатая жидкость подвергается перегонке с водяным паром. В приемнике собирается жидкость, содержащая 18—20% хлоргидрина гликоля.

Выход составляет 60—80% теоретического.

В литературе мы находим указания и на иную методику приготовления хлоргидрина гликоля, принятую до войны на Баденской содово-анилиновой фабрике (400).

Реакция получения хлоргидрина гликоля производится в широком освинцованном горизонтальном котле *C* (см. рис. 91) емкостью в 6 куб. м, снабженном мешалкой и змеевиками для охлаждения. Котел этот заполняется раствором хлорной извести, приготовляемым в цементном баке *B*, и при помощи освинцованного насоса *P*<sub>1</sub> перекачиваемым в котел. Во время наполнения котла известью воздух из него вытесняется через барботер *F*. Насос *P*<sub>2</sub> прогоняет жидкость через змеевики *S* и *S*<sub>1</sub>, находящиеся в баке с охлаждающим рассолом. Углекислота и этилен через газовые счетчики по трубам *T* и *T*<sub>1</sub> поступают

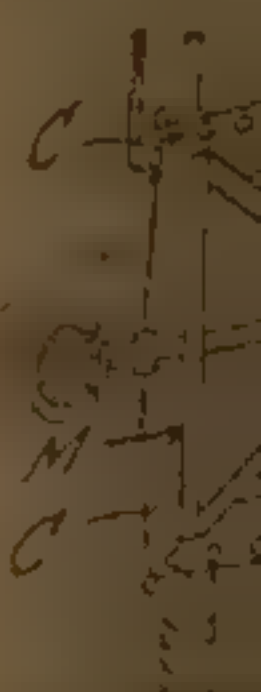


Рис. 90.

После  
зается уже  
вследствие  
этилена, по

Получ  
трированы  
дом извлеч  
мощи эфира  
или, након  
цией этих  
Способ  
нашел свое  
осуществлен  
щей устан  
изображен  
Из хра  
стоянным у  
трубе 4 во  
промывную  
встречается  
хлор подает  
тель 14 по  
стаканской  
его количес  
растворе бы  
ково, напр.  
100 куб. см.  
Получен  
трубе 6 во  
трубу 17 нагн  
абсорбция. Р  
откуда при п  
и вновь возвр



зниз котла. Газы эти во время реакции поглощаются полностью. По окончании реакции насос  $P_2$  подает жидкость в фильтрпресс  $A$ , где она отфильтровывается от образовавшегося углекислого кальция. Последний промывается горячей водой. Промывная вода идет на растворение свежих порций хлорной извести. Раствор хлоргидрина гликоля поступает затем в цистерну, из которой он направляется на ректификацию в перегонную колонну непрерывного действия. В этой колонне раствор хлоргидрина гликоля укрепляется до 20%, и поступает в железные отстойники, где оседает хлористый этилен—побочный продукт реакции. Затем колонна прерывного действия доводит крепость хлоргидрина гликоля до 40%.

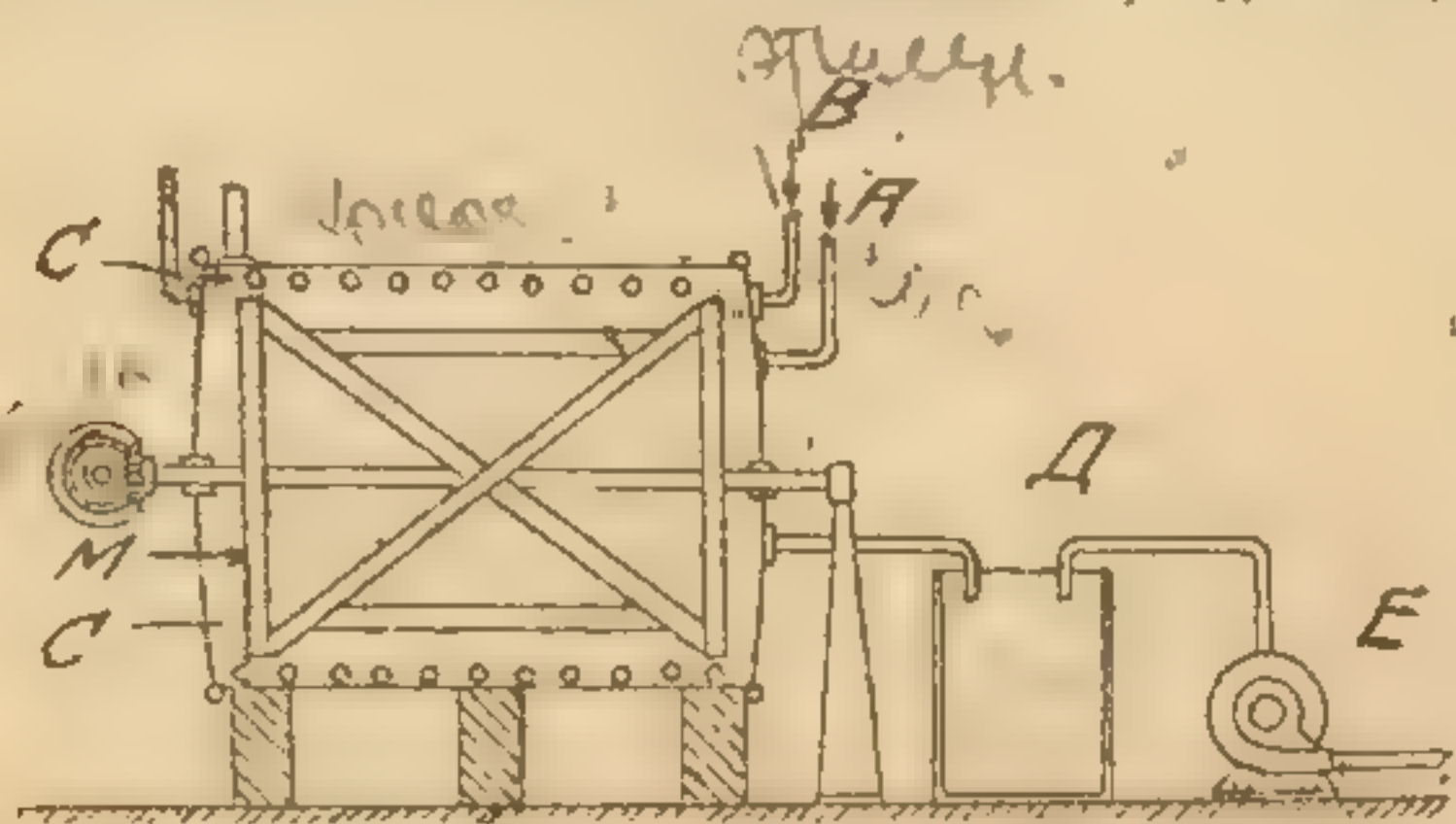
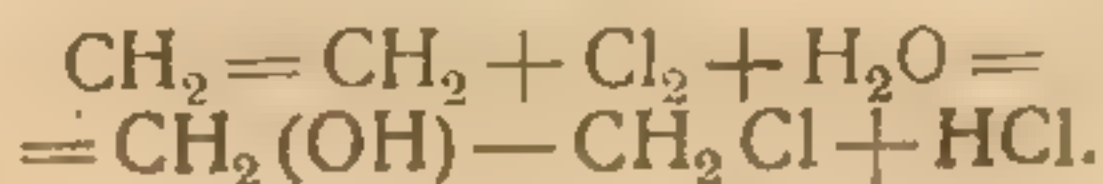


Рис. 90. Реактор для производства хлоргидрина гликоля.

Опубликованное после войны исследование Гомберга (401) показало, что можно получать разбавленные растворы хлоргидрина гликоля (концентрацией до 8%), пропускаая хлор и этилен в воду при температуре 10—12°. При этом происходит следующая реакция:



После достижения концентрации в 8% хлоргидрина вести процесс оказывается уже невыгодным, так как это сопряжено с большой потерей этилена, вследствие усиления побочной реакции, ведущей к образованию хлористого этилена, по уравнению:



Полученные разбавленные растворы хлоргидрина гликоля могут быть концентрированы методом высаливания при помощи сернокислого натрия, или методом извлечения при помощи эфира или бензола, или, наконец, комбинацией этих методов.

Способ Гомберга нашел свое техническое осуществление в следующей установке (402), изображенной на рис. 92.

Из хранилища с постоянным уровнем 3 по трубе 4 вода течет в промывную башню 1, где встречается с хлором; хлор подается через вентиль 14 по трубе 15 такой скоростью, чтобы его количество в водном растворе было одинаково, напр. 0,1 на 100 куб. см.

Полученный раствор течет по трубе 5 в приемник 23 и отсюда по трубе 6 во вторую промывную башню 2, в которую через вентиль 16 и трубу 17 нагнетается этилен в таком количестве, чтобы происходила полная абсорбция. Раствор хлоргидрина спускается через трубу 7 в приемник 8, откуда при помощи насоса 12 по трубам 11 и 13 направляется в хранилище 3 и вновь возвращается в аппарат. Раствор хлоргидрина все время циркулирует

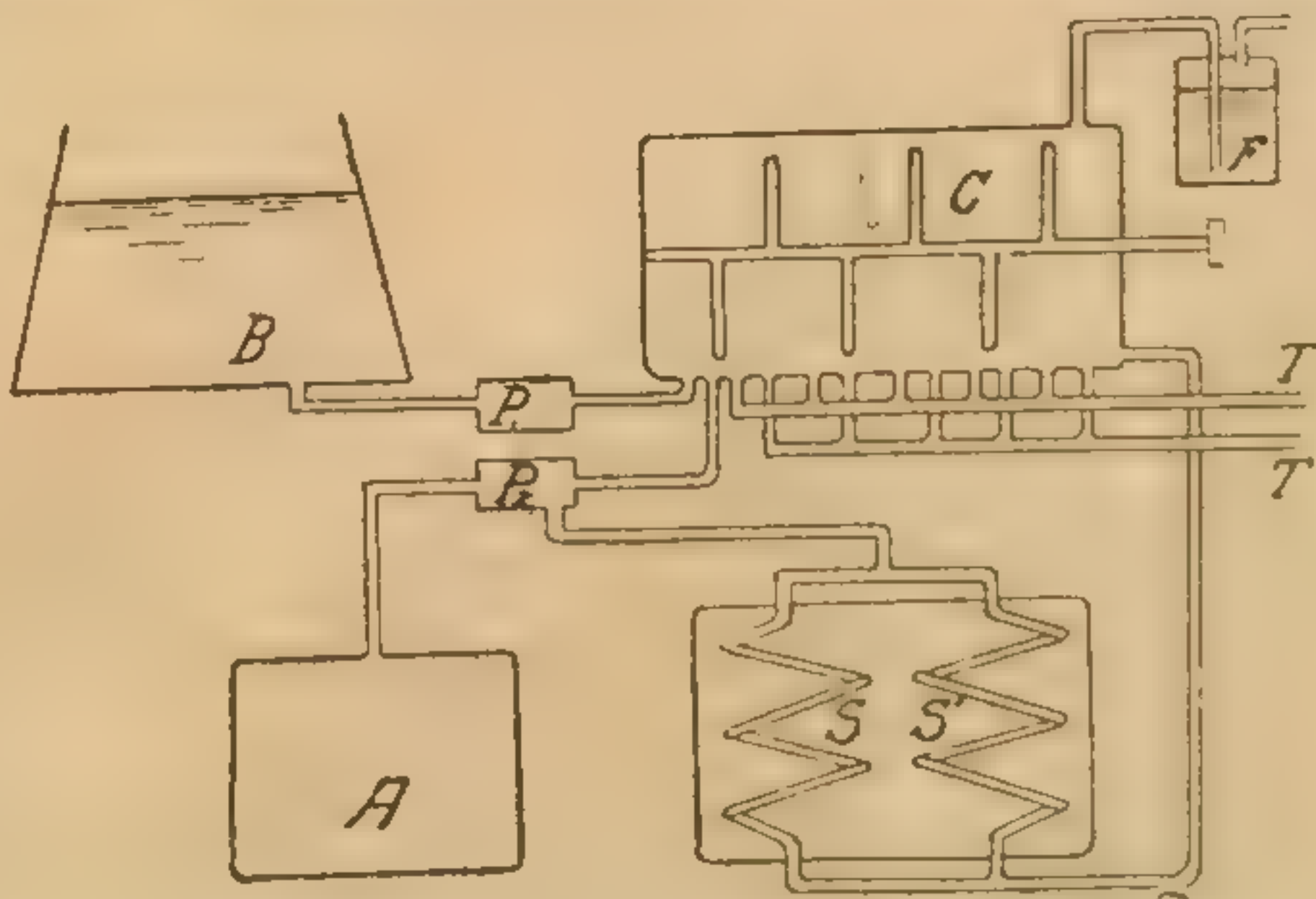


Рис. 91. Схема установки для производства хлоргидрина гликоля по способу Баденской анилиновой фабрики.



по установке с концентрацией около 8—10%, которая поддерживается в этих пределах тем, что часть раствора постоянно выпускается из приемника 3 через трубу 20, соответствующее же количество воды подается в приемники 3.

Тяжелые нерастворимые маслянистые побочные продукты удаляются из приемника 8 через нижнюю трубу 21 и кран 22. Аппарат сконструирован таким образом, что хлор и этилен в газообразном состоянии не соприкасаются. Трубопроводы 24 и 25 должны отводить обратно в промывные башни 1 и 2 газ, могущий выделяться в приемниках 8 и 23. Абсорбция этилена производится под давлением в 6 атм., абсорбция же хлора — при атмосферном давлении или ниже. Наблюдение и регулирование ведутся при помощи водяных затворов 18 и 26.

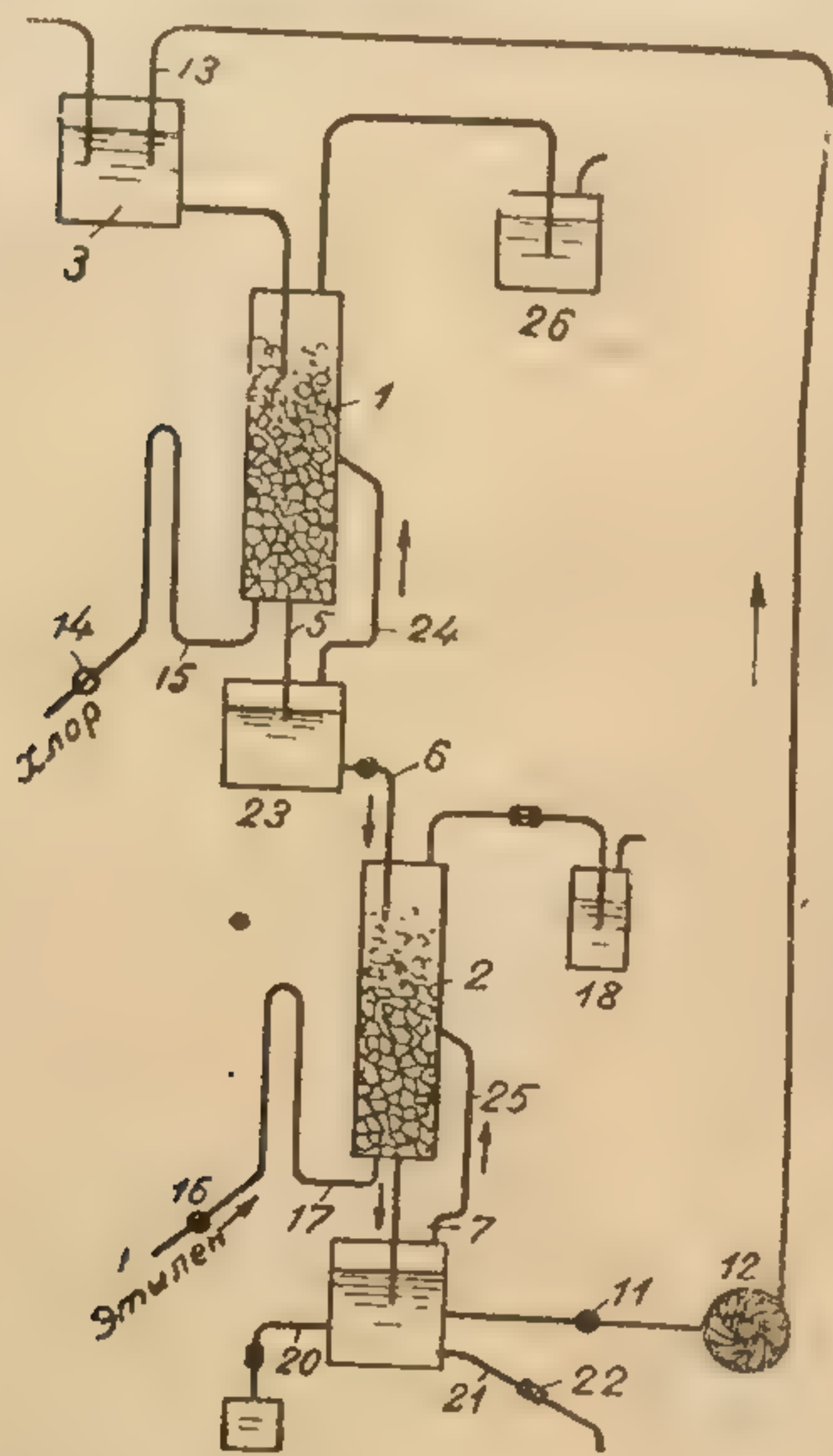


Рис. 92. Схема установки для производства хлоргидрина гликоля по методу Гомберга.

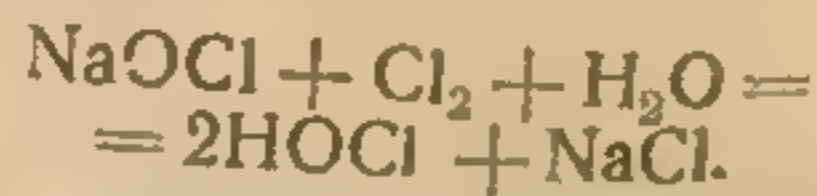
хлоргидрин гликоля. Этилен употребляется в некотором избытке таким образом, чтобы часть этилена покидала реактор непрореагировав и охладившись до 0—10°. Раствор, состоящий, главным образом, из хлоргидрина гликоля вместе с небольшим количеством хлорноватистой кислоты и некоторым количеством гипохлорита натрия и поваренной соли, переводится из первого реактора во второй, где через него пропускается хлор, чтобы превратить остаток гипохлорита натрия в хлорноватистую кислоту. Затем сюда пускается охлажденный этилен, отходящий из первого реактора.

Полученный раствор обрабатывается избытком бисульфита натрия, чтобы восстановить могущие быть небольшие примеси хлората или гипохлорита, и нейтрализуется затем прибавлением углекислого кальция.

В результате процесса получается 15—20% раствор хлоргидрина гликоля.

САСШ, развивающие у себя в настоящее время промышленность хлоргидрина гликоля (см. «Связь производства иприта с мирными производствами», 209 стр.) пользуются по преимуществу следующим методом (403).

Едкий натр, свободный от железа, обрабатывается хлором для получения гипохлорита натрия (NaClO) в концентрации 5—10%. Раствор гипохлорита помещается в керамиковый сосуд и в него при температуре 0—10° пропускается хлор в количестве достаточном, чтобы реагировать с большей частью гипохлорита натрия, по уравнению:



Образующаяся хлорноватистая кислота охлаждается в змеях, помещенных в рассол, и направляется в реактор, где этилен пропускается через высокий слой раствора этой кислоты. Этилен быстро реагирует и образуется

В воде  
ния хлор  
Этилен  
смешивающ  
кипящую см  
Следует  
гликоля да  
Этилен  
спирта по м

Примен  
получаемого  
ленных спосо

Сравните

Характерны  
элементы

Материал апп  
рата

Объем катали  
затора

Природа катали  
затора

Метод нагрева

Температура раз  
ложения

Исходный мате  
риал

Производитель  
ность в сутки

Выход

Процесс пол  
вой фабрик  
Реакционная  
полый внутри  
внешним—60 см,  
величин 0,5—1  
обогревается при  
селитрой, плавающей  
варительно нагрева  
камеру в селитрен  
где конденсируется  
(эфир, альдегид). Эт

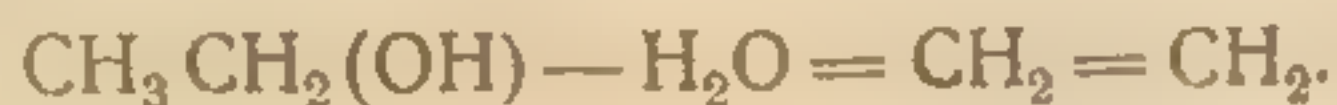


В патентной литературе фигурирует еще много других методов получения хлоргидрина гликоля (404).

Этилен-хлоргидрин—жидкость с т. к.  $128,6^{\circ}$  и уд. вес при  $20^{\circ}$ —1,2130, смешивающаяся с водою во всех отношениях и образующая с ней постоянно кипящую смесь с т. к.  $97,85^{\circ}$ .

Следует указать на весьма значительную токсичность паров хлоргидрина гликоля даже при сравнительно небольших концентрациях (405).

Этилен получается как в лаборатории, так и в технике дегидратацией спирта по методу В. Н. Ипатьева (406—413).



Применяемые для этой цели катализаторы, условия процесса и качество получаемого этилена видны из следующей таблицы, дающей сводку промышленных способов получения этилена, применявшихся в минувшую войну.

ТАБЛИЦА 34.

Сравнительная характеристика способов получения этилена в минувшую войну.

| Характерные элементы       | С п о с о б ы  |   |                                 |                                     |
|----------------------------|--|---|---------------------------------|-------------------------------------|
|                            | Немецкий   | Английский  | САСШ                            | Французский                         |
| Материал аппарата          | Медь   | —   | Железо                          | Железные листы с шамотной обкладкой |
| Объем катализатора         | 107 л 60 кг  | —   | 98—147 л                        | 192 л                               |
| Природа катализатора       | Глинозем, осажденный на коксе, или кусочки глинозема | Кокс, пропитанный сиропообразной фосфорной кислотой | Глинозем или каолин             | Глинозем, осажденный на коксе       |
| Метод нагрева              | Селитренная баня                                     | —   | Пламенем                        | Электрическое внутреннее нагревание |
| Температура разложения     | 350—400°   | 400°  | 500—600°                        | 400°                                |
| Исходный материал          | Спирт 94—95%   | —   | Равные вес. части спирта и пара | —                                   |
| Производительность в сутки | 144—200 куб. м                                       | —   | 360 куб. м                      | 432 куб. м                          |
| Выход                      | 96%  | —   | 85%                             | 80%                                 |

Процесс получения этилена, поставленный на Баденской содово-анилиновой фабрике, заключается в следующем (400, 198).

Реакционная камера С (см. рис. 93), представляющая собою медный полый внутри цилиндр высотой в 1,5 м с внутренним диаметром 54 см и внешним—60 см, заполняется катализатором—кусками естественного каолина величиной 0,5—1 см, предварительно прокаленными при  $800—900^{\circ}$ . Камера обогревается при помощи чугунного кольцеобразного котла, заполняемого обогрета при помощи селитры, плавящейся при  $400—420^{\circ}$ . Пары спирта впускаются снизу и предельно нагреваются, проходя по змеевику S, окружающему несколько раз варительно нагреваются, проходя по змеевику S, окружающему несколько раз камеру в селитренной бане. Полученный этилен охлаждается в змеевике S<sub>1</sub>, где конденсируется непрореагировавший спирт и побочные продукты реакции (эфир, альдегид). Этилен, выходящий из аппарата, промывается затем в колон-



нах, наполненных камнями и орошаемых водою, после чего поступает в газометр.

Загрузка каолина на 1 аппарат 60 кг, сохраняет свою активность 12 суток, в течение которых может дать 2000 куб. м этилена. Отработанный катализатор регенерируется прокаливанием в печах.

Этилен может быть также получен из светильного газа и из продуктов коксования (414, 415).

Содержание этилена в коксовых газах колеблется в пределах от 0,8 до 1,2 объемных процентов. По весу это составляет около 2% от количества газообразных продуктов, или 0,375% от веса переработанного угля. Средних размеров коксовая установка, перерабатывающая 500 000 т. нн угля в год, может дать 1 250 тонн этилена в газах.

Однако выделение этилена из коксовых газов сопряжено с известными техническими трудностями вследствие низкой растворимости этилена в обычных органических растворителях и проистекающей отсюда трудности поглощения.

Первоначально в Англии и Франции для поглощения этилена из коксовых газов пользовались крепкой серной кислотой. Однако, если производить улавливание этилена серной кислотой непосредственно из коксовых газов, то метод этот оказывается неудобным и экономически невыгодным.

Получается большое количество побочных продуктов: высшие углеводороды дают смолу, сероводород восстанавливает серную кислоту, аммиак нейтрализует ее, водород входит в реакцию.

Но если коксовый газ подвергнуть глубокому охлаждению при помощи жидкого воздуха, то удастся собрать фракцию, содержащую уже 25—60% этилена и выше. Она может быть переработана не только на спирт, но и на хлоргидрин гликоля при помощи обычных методов получения этого продукта из этилена.

Вместе с этиленом сгущается в конденсаторах еще некоторое количество пропилена, содержащегося в коксовых газах в количестве до 0,3%. Выделение этого

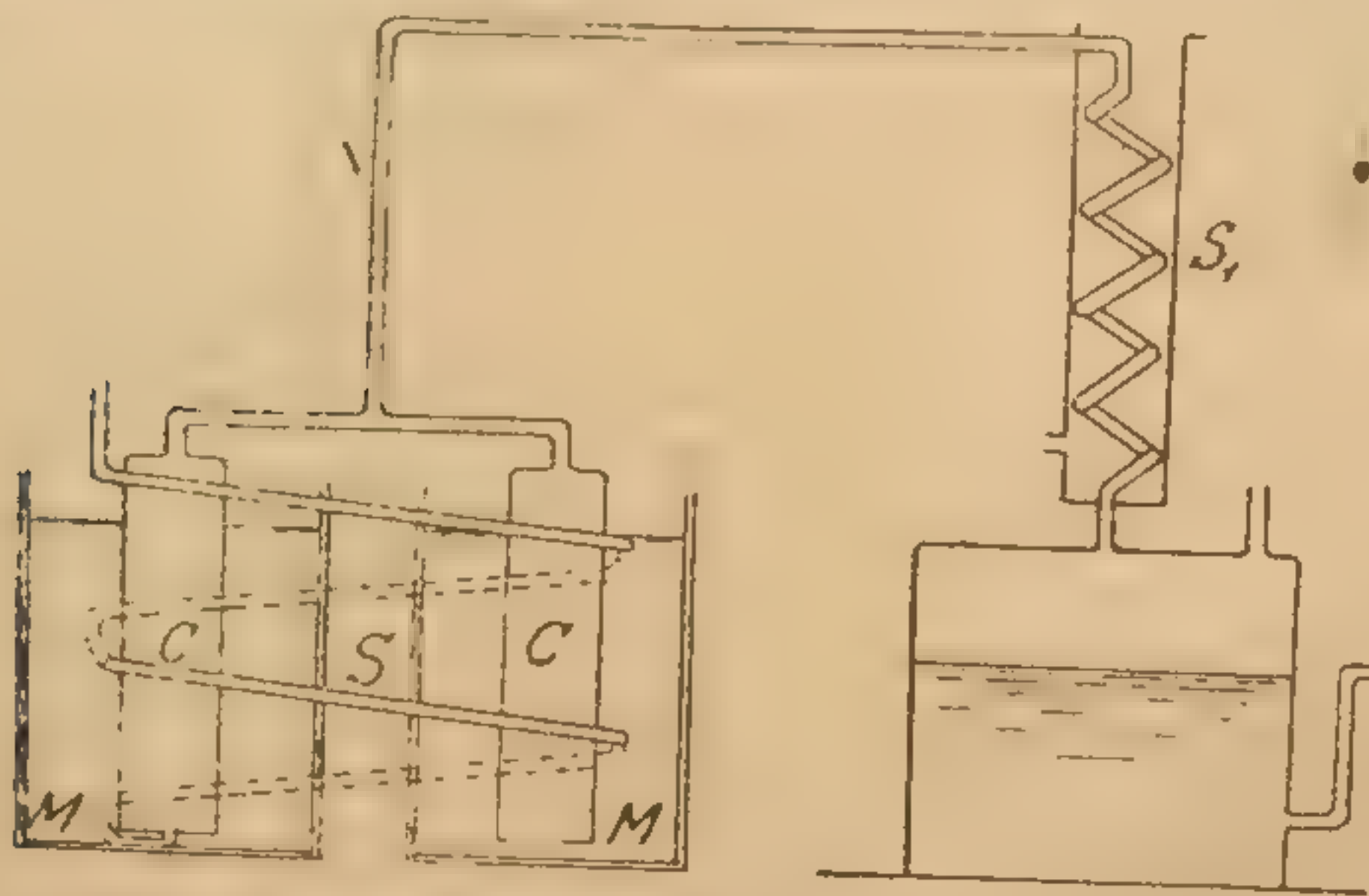


Рис. 93. Схема производства этилена на Баденской анилиновой фабрике.

пропилен сопряжено с большими техническими трудностями, ныне еще не преодоленными. Кроме указанных способов выделения этилена, делаются попытки выделения его при помощи поглощения твердыми поглотителями—активированным углем и торфом. Поглотители регенерируются затем нагреванием в свинцовой ванне.

Этилен—газ, сжижающийся при  $-1,10$  и  $42,5$  атм. с удельным весом в жидком состоянии— $0,5095$ . Критическая температура его  $13^\circ$ , критическое давление выше 60 атм. В воде этилен растворим очень мало. Спирт растворяет 3,5 объема этилена.

Вторая стадия процесса заключается в переводе хлоргидрина в тиодигликоль при действии сернистого натра (см. реакцию 2 на стр. 182).

В немецком процессе изготовления иприта эта реакция осуществлялась следующим образом.

К 18—20%-ному раствора хлоргидрина гликоля прибавлялось теоретически необходимое количество сернистого натрия в виде безводной соли или в кристаллах. После этого смесь нагревалась до  $90—100^\circ$ . При этой температуре происходит реакция. После этого смесь перекачивалась в чаны для выпаривания, где вода удалялась нацело кипячением. Полученный тиодигликоль отфильтровывался от выделившейся соли и перегонялся под уменьшенным давлением.

Выход составляет 90% теоретического в расчете на хлоргидрин гликоля.



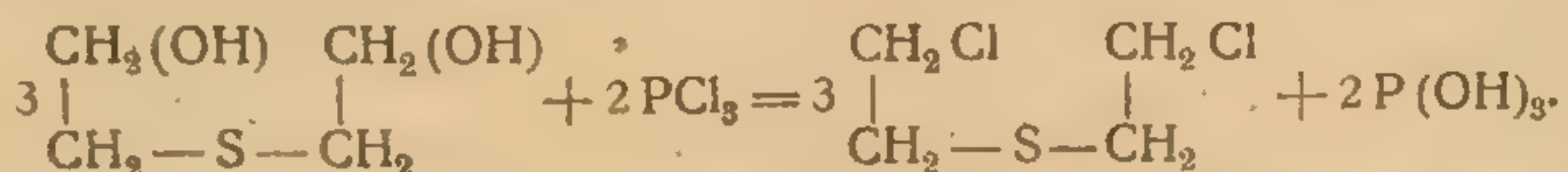
Тиодигликоль—густой сироп, смешивающийся с водой во всех отношениях, нерастворимый ни в каких органических растворителях, кроме хлороформа.

В этой стадии процесса с технической точки зрения важно указание на возможность употребления разбавленных растворов хлоргидрина гликоля—20%-ный раствор последнего дает такие же хорошие результаты, как 80 и 100%-ный.

Сернистый натр получается в технике восстановлением сульфата  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  углем в пламенных печах, подобных содовым, но с одним ходом, углубленным к середине. Уголь берется каменный или, лучше, смесь каменного угля с древесным. Плавленный сернистый натр выгребается из печи и перекристаллизовывается. Перекристаллизованный продукт вновь плавится до потери кристаллизационной воды. Готовый плавленный (технический) сернистый натрий содержит 58—62%  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Кроме печей прерывного действия, существуют также и печи непрерывного действия системы Настюковых (416).

Последняя стадия процесса—превращение тиодигликоля в иприт—была осуществлена Мейером путем реакции тиодигликоля с треххлористым фосфором (393):



Впоследствии треххлористый фосфор был заменен соляной кислотой (417), чем и воспользовались в немецком способе получения иприта (см. реакцию 3 на стр. 182).

Последняя стадия процесса может быть также выполнена при помощи соляной кислоты или газообразного хлористого водорода.

В первом случае нет, очевидно, надобности выпаривать тиодигликоль и, таким образом, операцию получения тиодигликоля можно соединить с операцией получения иприта, как это и делалось Мейером. Наилучшими температурными условиями при пользовании соляной кислотой являются 60—70°.

Однако, в том способе, которым готовился иприт в Германии во время войны, предпочитали пользоваться газообразным хлористым водородом при низкой температуре.

Операция производилась в освинцованных железных сосудах со змеевиками на дне. В эти сосуды поступал хлористый водород, предварительно осушенный серной кислотой.

Непоглотившаяся часть хлористого водорода, содержащая увлеченные капельки иприта, пропускалась для обезвреживания через скрубберы с древесным углем и водой, затем через сепаратор, и, наконец, направлялась в вытяжную трубу.

По окончании реакции сырой продукт засасывался при помощи вакуум-насоса в чугунный, освинцованный, снабженный мешалкой промывной чан. Туда по свинцовым трубам подавался сначала углекислый натрий, а затем вода. Промытое масло переводилось в перегонный куб, сделанный также из освинцованного железа, где при вакууме в 62—70 мм отгоняли воду.

Высушенное масло из куба перекачивалось в хранилище.

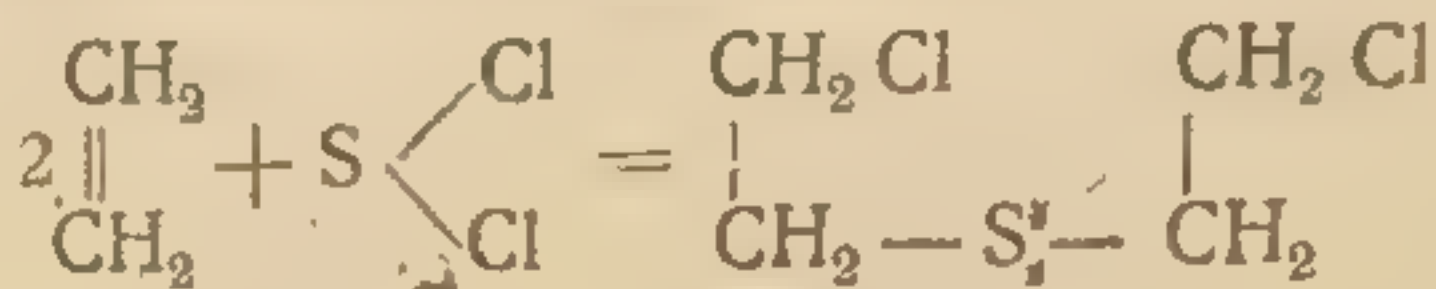
Схема получения иприта по немецкому способу изображена на рис. 94

Характерной особенностью иприта, получаемого по рассмотренному методу, является то, что из него не выпадает сера. Сущность явления выпадения серы, имеющего большое значение, будет рассмотрена ниже.

Другим способом получения иприта, из которого не выпадает сера, является способ Общества Ронских фабрик („Société des Usines du Rhone“). По этому методу частично работали во время войны во Франции (418).



Если действовать этиленом на дихлористую серу, то образуется иприт, по реакции:



В такой реакции не выделяется сера, и иприт получается не содержащим свободной серы.

Однако, процесс, проводимый по указанной реакции, не дает желаемых результатов.

Причина этого заключается в том, что возникает ряд побочных реакций, уничтожающих иприт (см. «Химические свойства иприта — взаимодействие с хлористой серой»).

Всех этих побочных реакций, однако, не замечается, если дихлористая сера реагирует в разбавленном растворе четыреххлористого углерода.

На этом и основан вышеуказанный французский способ.

Получение иприта в этом способе остроумно, хотя и довольно сложно сочетается с получением самой дихлористой серы, поэтому в процессе исходят из серы, хлора и этилена.

Схема всего процесса изображена на рис. 95.

Аппарат для хлорирования серы, изображенный на рис. 96, представляет собою цилиндр толстого свинца диаметром в 55 см и высотой в 2,75 м, имеющий сверху расширение в виде воронки, закрытое решеткой G, на которую загружается сера в кусках.

Хлор поступает снизу. Внутри аппарата для хлорирования находятся свинцовые трубки, образующие сетку, по которым циркулирует холодная вода. Образующаяся в верхних частях аппарата моноклористая сера, стекая

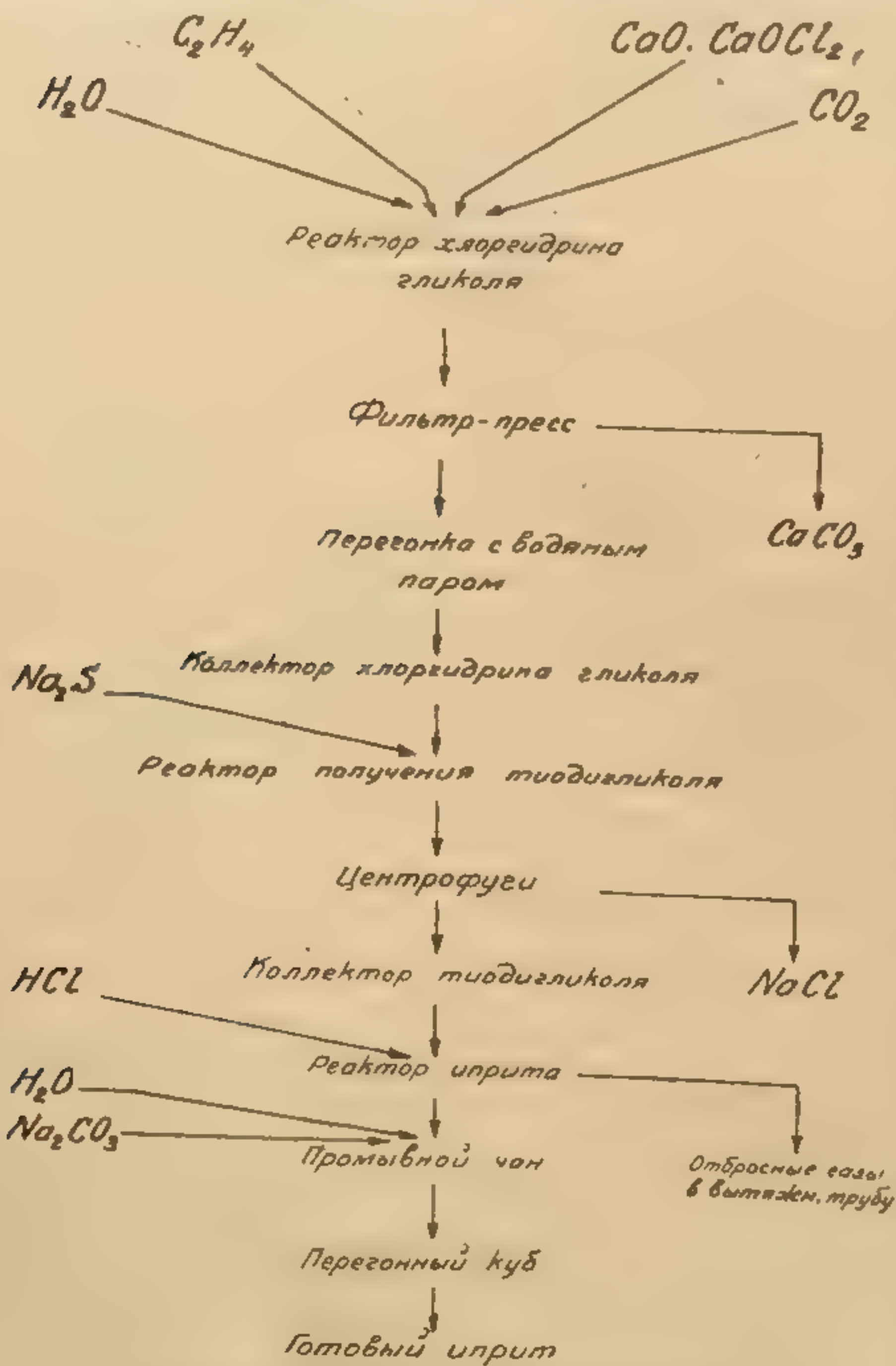


Рис. 94. Схема производства иприта по немецкому способу.

вниз, насыщается идущим навстречу хлором и попадает в верхнюю часть сепаратора E. Он представляет собою цилиндр диаметром в 45 см и высотой в 2,2 м, нижняя удлиненная часть которого обогревается снаружи паром P. Верхняя часть наполняется углем, лежащим на свинцовой решетке G;



Под решетку поступают пары  $\text{CCl}_4$  из анализатора А; наверху расположена труба Т, через которую парообразная смесь  $\text{CCl}_4 + \text{SCl}_2$  попадает в холодильник С, где конденсируется и стекает в ипритную колонну. Более высоко кипящая моноклористая сера (т. к. моноклористой серы  $135-138^\circ$ , а дихлористой  $59-60^\circ$ ) вместе со следами иприта, могущими попасть с парами четыреххлористого углерода из анализатора, выводится у V в спускную трубу.

Ипритная колонна, изображенная на рис. 97, представляет собой удлиненный цилиндр высотой в 7,5 м и диаметром в 50 см, значительная часть которого наполнена углем, расположенным на решетке G. Внутри угля находятся два змеевика, сильно охлаждаемые водой. Над углем находится трубчатый холодильник, задача которого — конденсировать пары, могущие случайно проскочить у E. Этилен проходит через фильтр из угля Си не прореагировавший избыток его выходит вверху у У. У В E поступает из холодильника С жидкая смесь  $\text{CCl}_4 + \text{SCl}_2$ , при чем предварительно производится добавка свежего четыреххлористого углерода, взамен потерянного при кругообороте.

Получающийся в колонне раствор иприта (15%) направляется через V в испарители I и II, работающие последовательно. Оба эти аппарата представляют собою прямые серебряные трубы, обогреваемые паром. Здесь происходит отгонка четыреххлористого углерода, частично увлекающего с собой пары иприта. Отходящие пары поступают в „анализатор“, а жидкость, представляющая собой смесь 80—85% иприта с 20—15% четыреххлористого углерода, поступает в сборник готового продукта.

Анализатор А (см. рис. 96)—род конденсатора, представляющего собой колонну в 3,6 м высоты, где на решетке  $G_2$  находится уголь, а над углем—змеевик. В этой колонне часть паров четыреххлористого углерода вместе

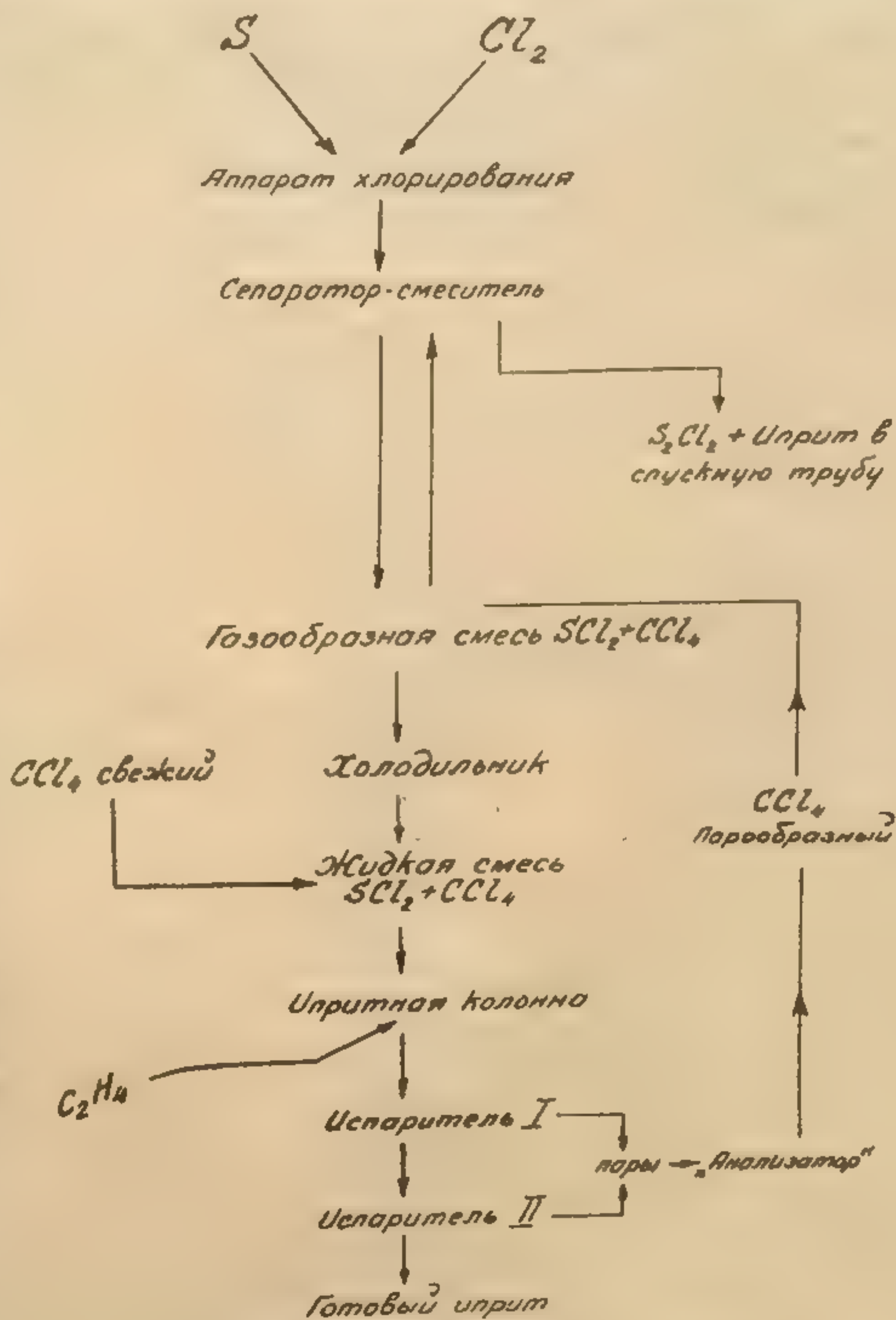


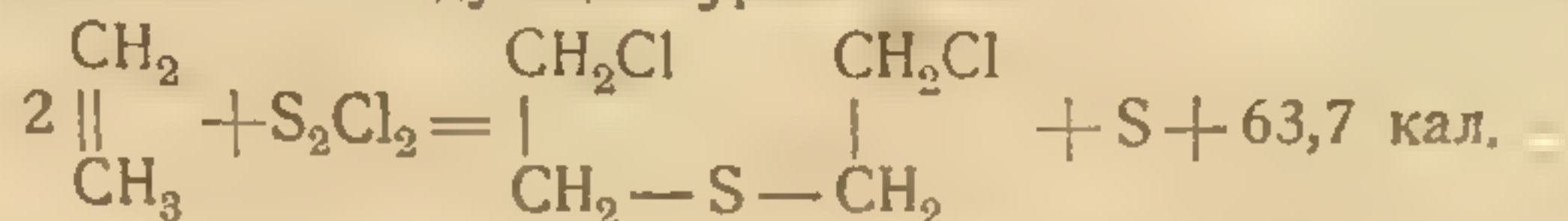
Рис. 95. Схема производства иприта по французскому способу Об-ва Ронских фабрик.







приготовления иприта, основанный на реакции между этиленом и монохлористой серой, выражаемой следующим уравнением:



По этому способу работали во время войны в Америке, Англии и отчасти—Франции (419—423, 425, 430).

Способ с теоретической стороны разрабатывался многочисленными авторами, изучавшими ход реакции, ее механизм, условия и т. д. (424, 426—428).

Эта,—на первый взгляд весьма простая реакция—в действительности оказывается довольно сложной.

Сложность ее обуславливается следующими факторами:

1) кроме иприта продуктом реакции являются обычно полисульфиды общей формулы  $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}_x$ :

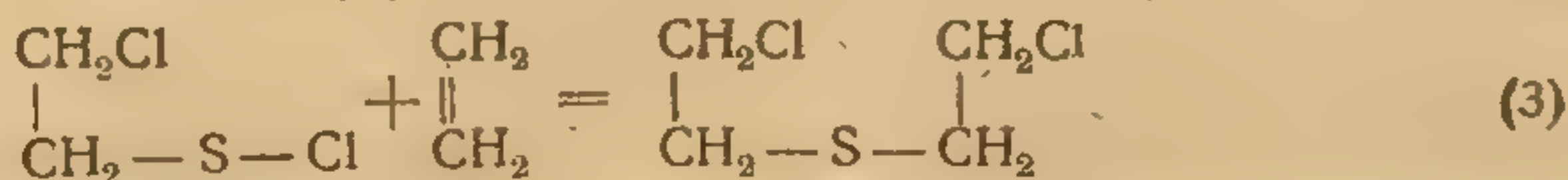
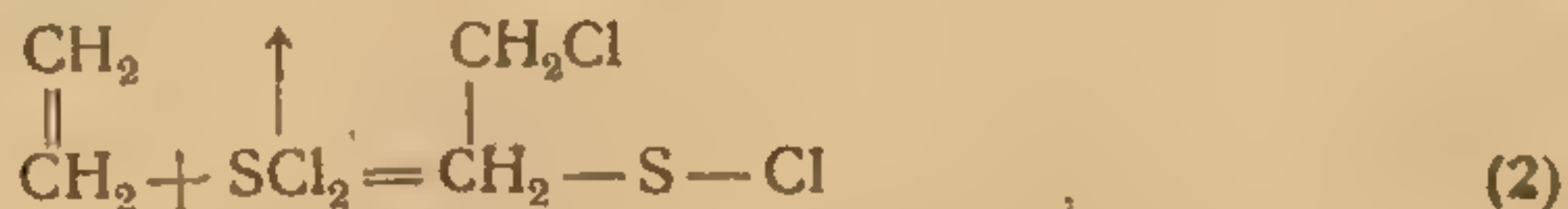
2) в зависимости от температурных условий реакции, выпадает либо все количество серы, теоретически необходимое по уравнению, или часть ее, либо сера не выпадает вовсе;

3) реакция очень капризна и существенное влияние на выход и качество иприта оказывают различные примеси в исходных компонентах, продолжительность реакции и другие условия.

Необходимо, однако, отметить, что при рассмотрении всех этих многочисленных вопросов различные авторы приходят подчас к прямо противоположным выводам.

Прежде всего существуют разногласия в вопросе о механизме реакции.

Конант с сотрудниками считает (428), что механизм реакции может быть выражен следующими уравнениями:



На ряду с этими реакциями идет также побочная реакция приводящая к образованию полисульфидов:



В доказательство такого механизма реакции, автор приводит следующие соображения, вытекающие из экспериментальных данных:

1) Когда в реакции получения иприта из этилена и монохлористой серы поглотилось около 20% потребного по уравнению этилена, то в продукте реакции еще совершенно отсутствует иприт; весь этилен идет на образование промежуточного продукта, по уравнению (2).

2) Такой промежуточный продукт автору, действительно, удалось получить при действии этилена на дихлористую серу. При действии свободной серы на этот продукт получают полисульфиды, сходные по своим физическим свойствам с полисульфидами, образующимися при получении иприта.

3) Указанный механизм реакции дает объяснение тому наблюдению, что быстрое образование иприта идет лишь в конце реакции. Действительно, в соответствии с вышенаписанными уравнениями к концу реакции, когда дихлористая сера оказывается связанной в промежуточном продукте, и концен-

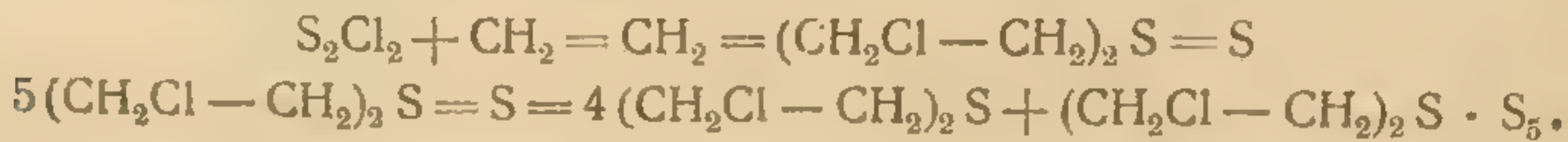


трация ее в реагирующей смеси уменьшается, получает преобладание реакция (3), ведущая к образованию иприта.

Нужно заметить, однако, что весь приведенный механизм основывается лишь на косвенных доказательствах, так как гипотетическое промежуточное соединение в условиях реакции не выделено.

Но даже и эти доказательства опровергаются Мэном и Попом (427), которые выделили иприт в самой первоначальной стадии реакции, когда по Конанту его не должно было еще быть.

Наконец некоторые авторы (425, 426) полагают, что реакция получения иприта идет по уравнению:



Изучение условий реакции различными авторами касалось следующих вопросов:

- 1) влияния различных примесей в исходных продуктах на выход иприта и скорость реакции;
- 2) температурных условий;
- 3) состояния свободной серы в иприте и причин, влияющих на ее выпадение.

Мы коснемся наиболее важных из сделанных авторами заключений.

Примеси, возможные в монохлористой сере (хлористый тионил —  $\text{SOCl}_2$ , хлористый сульфурил —  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) не влияют на выход продукта и на скорость реакции; таким образом, в реакцию может браться обычная техническая монохлористая сера. Разумеется, однако, что в монохлористой сере должна отсутствовать в значительных количествах дихлористая сера, так как в этом случае возможен ряд нежелательных побочных реакций, о которых говорилось при описании получения иприта из дихлористой серы.

Прибавление к реакционной смеси в начале процесса небольшого количества  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфида ускоряет процесс поглощения этилена, идущий вначале без этой добавки очень медленно.

Что касается температурных условий реакции между этиленом и монохлористой серой, то, вообще говоря, иприт может быть получен с удовлетворительным выходом в довольно широком интервале температур от  $30^\circ$  до  $100^\circ$ . Колебания в размере выхода при этом не очень значительны и идут в пользу увеличения температуры, если при высоких температурах пользоваться вполне очищенной монохлористой серой.

Но одна из указанных температур, а именно  $30-35^\circ$ , по опытам Грина (429), обладает тем важным свойством, что при ней получается продукт, не выделяющий серы, что замечается при всех остальных температурах.

Вопрос о выпадении серы имеет очень большое значение.

Дело в том, что сера, образующаяся наряду с ипритом при реакции этилена с монохлористой серой, не выделяется полностью сразу, а выпадает постепенно в зависимости от тех условий, при которых получался иприт. Выпадение серы может произойти при известных условиях даже спустя несколько месяцев.

Выпадение серы само по себе является очень неблагоприятным фактором процесса, поскольку необходимость отделять выпавшую серу от иприта требует в технике добавочных и при том крайне неприятных операций. Опыт показал, что при совершении этой операции было много несчастных случаев с рабочими. Кроме того невозможно полностью отделить иприт от пропитанной им серы, что отзывается, конечно, на выходе.

Постепенное же выпадение серы делает иприт очень неудобным в транспорте, наливке снарядов и т. д.



Достичь одновременного выпадения всей серы можно, подвергая иприт вакуум-перегонке (431) или обработке аммиаком (432).

Наиболее чистый иприт удастся получить методом вымораживания (433).

Перегонка иприта в вакууме, как о том подробнее будет сообщено ниже, связана с разложением довольно значительной части продукта.

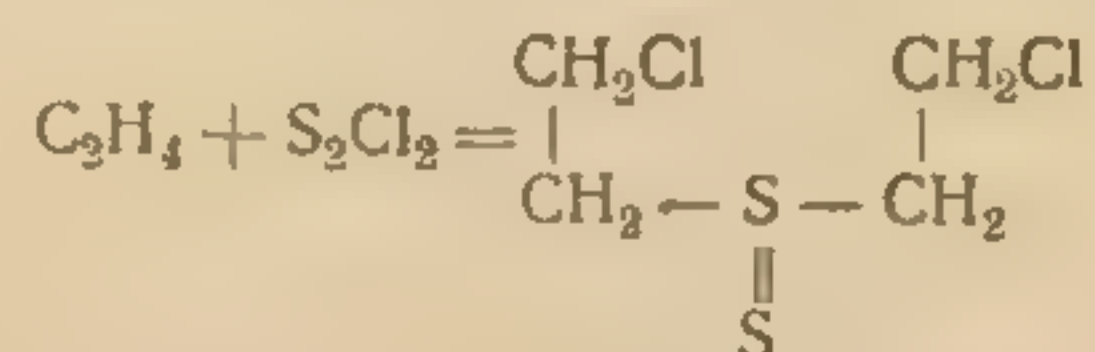
Поэтому открытие Грина тотчас же было реализовано в промышленном масштабе, в так называемом способе Левинштейна (иприт, получаемый по этому способу, называют „Левинштейновским ипритом“).

Указанная особенность выпадения серы из иприта, естественно, ставила вопрос о состоянии серы, удерживаемой в иприте.

Этот вопрос нельзя признать окончательно выясненным.

Существуют три точки зрения.

Уже указанная — Грина (425), считает, что в результате реакции между этиленом и монохлористой серой получается сначала не иприт, а нестойкий дисульфид:



Этот дисульфид частично разлагается при повышенной температуре или при долгом хранении. Он разлагается также полностью при вакуум-перегонке.

Поэтому-то, с этой точки зрения, из Левинштейновского иприта, получаемого при низкой температуре, сера не выпадает, если этот иприт не подвергать вакуум-перегонке.

В пользу такого представления о состоянии удерживаемой серы в иприте и против представления, что сера находится в иприте в виде обычного раствора, говорит тот отмеченный Грином факт, что при разбавлении иприта эфиром или спиртом сера не выпадает.

Это последнее обстоятельство было опровергнуто Мэном и Поп'ом, которые высаживали серу разбавлением иприта указанными растворителями, это дало им основание утверждать другую точку зрения, — что сера, удерживаемая в иприте, находится там в коллоидном состоянии.

Более подробное исследование, произведенное Бенеттом, привело его также к заключению, что сера находится в виде коллоидного раствора (434, 435).

Выделение или невыделение серы при разбавлении иприта растворителями, по его мнению, ничего не доказывает, ибо это зависит только от степени дисперсности раствора серы в иприте.

Наконец, точка зрения Фельзинга и Аренсона (432) пытается помирить две указанные точки зрения тем, что считает, на основании производственных экспериментальных работ, что часть серы находится в иприте в виде дисульфида, а часть — в виде коллоидного раствора.

Подробное исследование, произведенное над процессом получения Левинштейновского иприта, привело к выводу, что во избежание выпадения серы необходимо кроме точного контроля температуры, которая, как сказано, не должна превышать 30—35°, также соблюдение и других условий, из которых главные — сухость этилена, проведение реакции в возможно короткий срок и полное использование монохлористой серы, которая к концу реакции не должна оставаться в реакционной смеси.

Последнее требование, имеющее значение и при других температурных условиях реакции, объясняется тем, что между ипритом и монохлористой серой медленно происходит реакция, ведущая к разрушению иприта.

Во всех случаях необходимо также во время реакции достаточно эффективное помешивание.

Что касается материала аппаратуры, в которой проводится реакция между этиленом и монохлористой серой, то при всех условиях железо противопоказано, так как в его присутствии реакция между ипритом и монохлористой серой приобретает значительную скорость.

Наилучшим материалом для аппаратуры является свинец.

О заводском получении иприта по рассматриваемому методу в литературе имеются лишь весьма краткие сведения.



Соответственно приведенному выше, различают два технических процесса получения иприта из этилена и монохлористой серы: процесс Попа, проводимый при  $60^\circ$ , и процесс Левинштейна (по названию фирмы, впервые поставившей процесс), проводимый при  $30-35^\circ$ .

Последний процесс полностью вытеснил во время войны процесс Попа, в виду вышеуказанных его преимуществ.

Реактор Левинштейна (198), изображенный на рис. 98, состоит из освинцованного железного сосуда *F* с двойными стенками, высотой в 4,2 м и диаметром около 2,6 м.

Реактор снабжен свинцовым змеевиком, по которому через *H* и *D* циркулирует вода или рассол. Змеевик дает общую поверхность охлаждения, равную 108 кв. м. Реактор снабжен мешалкой *T*, приводимой в движение от мотора *C*. По трубе *L* под давлением в три атмосферы подается этилен, предварительно высушенный хлористым кальцием.

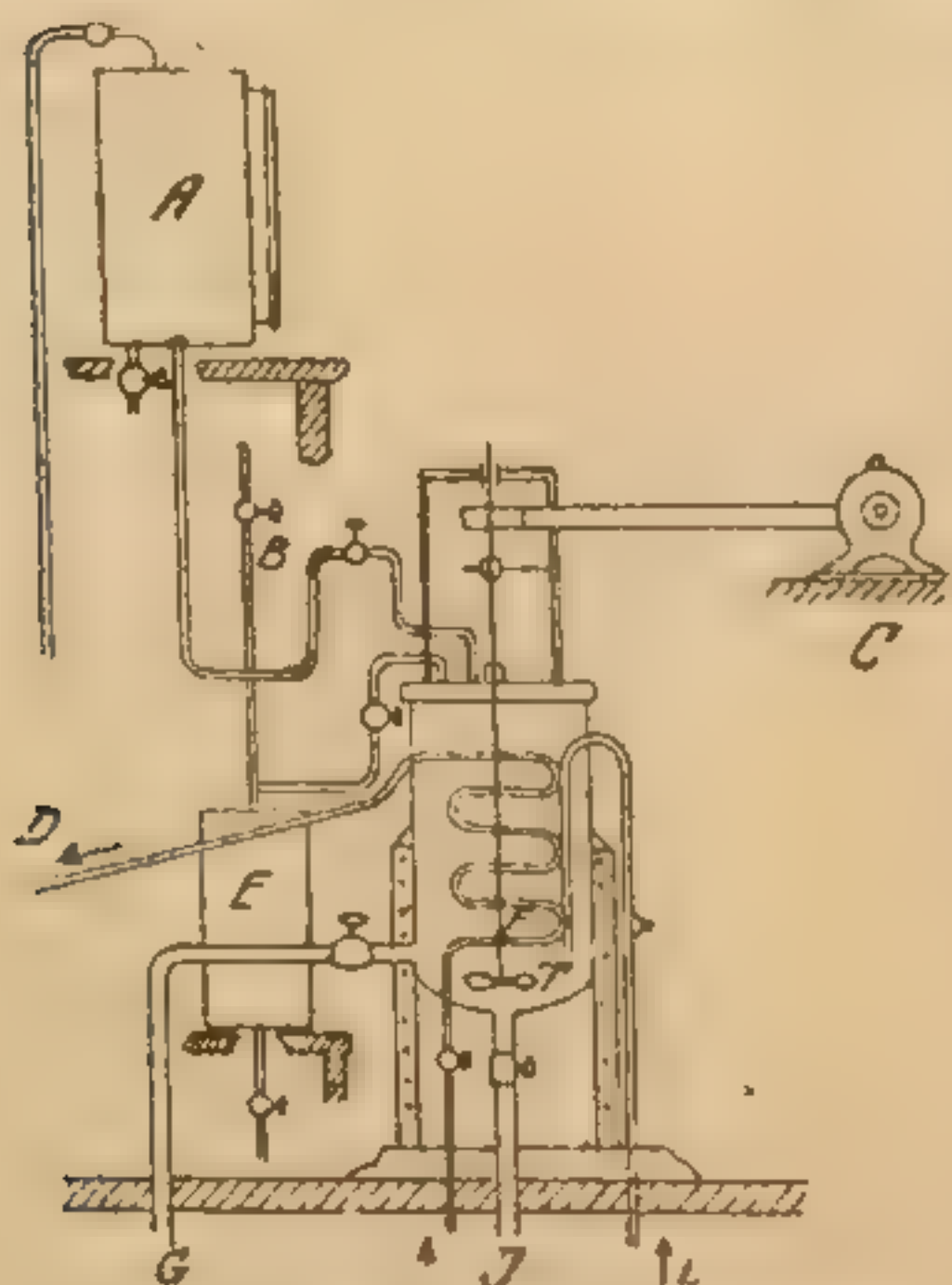


Рис. 98. Реактор Левинштейна в производстве иприта.

При начале реакции в реактор из мерника *A* вводится такое количество монохлористой серы, смешанной с некоторым количеством готового иприта, чтобы покрыть конец трубы, подающей этилен. Затем начинают подавать этилен и уже в процессе реакции вводят остальное количество монохлористой серы.

Реактор соединен с предохранительным сосудом, имеющим на трубе клапан *B*. Через этот клапан выпускается избыточное давление газа, если бы оно создалось в реакторе. Труба *J* служит для выгрузки готового продукта.

Левинштейновский иприт сразу же из реактора может направляться в сборники готового продукта; иприт же, полученный по способу Попа, направляется на вакуум-перегонку для отделения от него серы.

Перегонка производится в вакуум-аппарате, обогреваемом маслом до температуры  $183^\circ$ , при давлении 60 мм. Процент отогнанной жидкости не превышает 53% от загружаемой в аппарат.

Таким образом, потеря иприта при этой операции очень велика.

Иприт может быть перегнан также с водяным паром.

Иприт, получаемый тем или иным способом из монохлористой серы и этилена, представляет собою так называемый „технический иприт“. Это — жидкость темного цвета, часто имеющая кислую реакцию и, по данным анализа, отличающаяся от теоретической формулы большим содержанием серы и хлора. Избыток серы при анализе получается вследствие содержания в техническом иприте полисульфидов или коллоидной серы, избыток хлора — вследствие присутствия высших продуктов хлорирования.

Сравнивая приведенные способы производства иприта, следует заметить что Мейеровский способ является наиболее сложным и дорогим. Однако, он дает совершенно чистый иприт, вполне гарантированный от выпадения серы. Это имеет особое значение тогда, когда иприт предназначается для наполнения приборов непосредственного заражения местности (см. также стр. 209. о связи производства иприта с мирными производствами).

Получение иприта из дихлористой серы и этилена требует дорогого и сложного оборудования, при чем иприт всегда получается разбавленный четыреххлористым углеродом, что во многих случаях означает совершенно излишнюю затрату этого продукта.



Что же касается способа получения иприта с монохлористой серой, то безусловное предпочтение приходится отдать способу Левинштейна. Недостатком этого способа является необходимость самого тщательного соблюдения условий производства, при нарушении которых сера все же выпадает.

### Свойства иприта.

**Физические свойства.** Химически чистый иприт представляет собою бесцветное масло, почти без всякого запаха.

Технический иприт окрашен в темный цвет, в большой концентрации обладает сильным запахом, источником которого являются высшие сульфопроизводные, присутствующие в качестве примеси в иприте.

Иприт кипит при атмосферном давлении при  $216-217^\circ$ , подвергаясь при этом разложению. Разложение его при кипячении под атмосферным давлением начинается уже при  $180^\circ$ , при температуре кипения происходит частичное разложение, а при перегреве до  $500^\circ$  — полное разложение.

Температуры кипения иприта  $t^\circ$  при уменьшенном давлении  $p$  в мм ртутн:

| $p$       | 10 | 15  | 18  | 26  | 180 |
|-----------|----|-----|-----|-----|-----|
| $t^\circ$ | 97 | 105 | 116 | 117 | 164 |

Температура плавления химически чистого иприта  $14.5^\circ$ . Технический иприт плавится значительно ниже:  $9-10^\circ$  и даже  $5-8^\circ$ . Скрытая теплота плавления иприта 25 кал.

ТАБЛИЦА 35.

Удельные веса иприта ( $d$ ) при температурах ( $t$ ) приведены в следующей таблице (436).

| $t$ | 0      | 5      | 10     | 15     | 20      |
|-----|--------|--------|--------|--------|---------|
| $d$ | 1,371  | 1,345  | 1,320  | 1,2790 | 1,2741  |
| $t$ | 25     | 30     | 35     | 40     | 45      |
| $d$ | 1,2686 | 1,2635 | 1,2584 | 1,2531 | 1,24279 |
| $t$ | 50     | 55     | 60     | 65     | 70      |
| $d$ | 1,2426 | 1,2373 | 1,2318 | 1,2263 | 1,2210  |
| $t$ | 75     | 80     | 85     | 88     | 90      |
| $d$ | 1,2158 | 1,2100 | 1,2061 | 1,2015 | 1,9960  |

Вышеприведенная таблица иллюстрируется диаграммой на рис. 99.

Удельный вес технического иприта значительно выше и колеблется при  $15^\circ$  от 1,33 до 1,45 и даже до 1,50. Средний коэффициент расширения иприта — 0,000881. Изменение этого коэффициента с температурой показано на рис. 100.

Поверхностное натяжение иприта при  $15^\circ$  — 58,1 дин см. Изучено также поверхностное натяжение между ипритом и различными жидкостями, могущими служить для его смывания — турецкое масло, кукурузное масло (439).



Simon (437) определял поверхностное натяжение иприта методом определения высоты поднятия жидкости в капиллярной трубке, при чем подсчет производился по формуле

$$A = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d \cdot g,$$

где

$r$  — радиус капиллярной трубки,  
 $h$  — высота поднятия жидкости,  
 $d$  — удельный вес жидкости,  
 $g$  — ускорение силы тяжести, равное 981.

Такое определение дает поверхностное натяжение в абсолютных единицах, из кото-

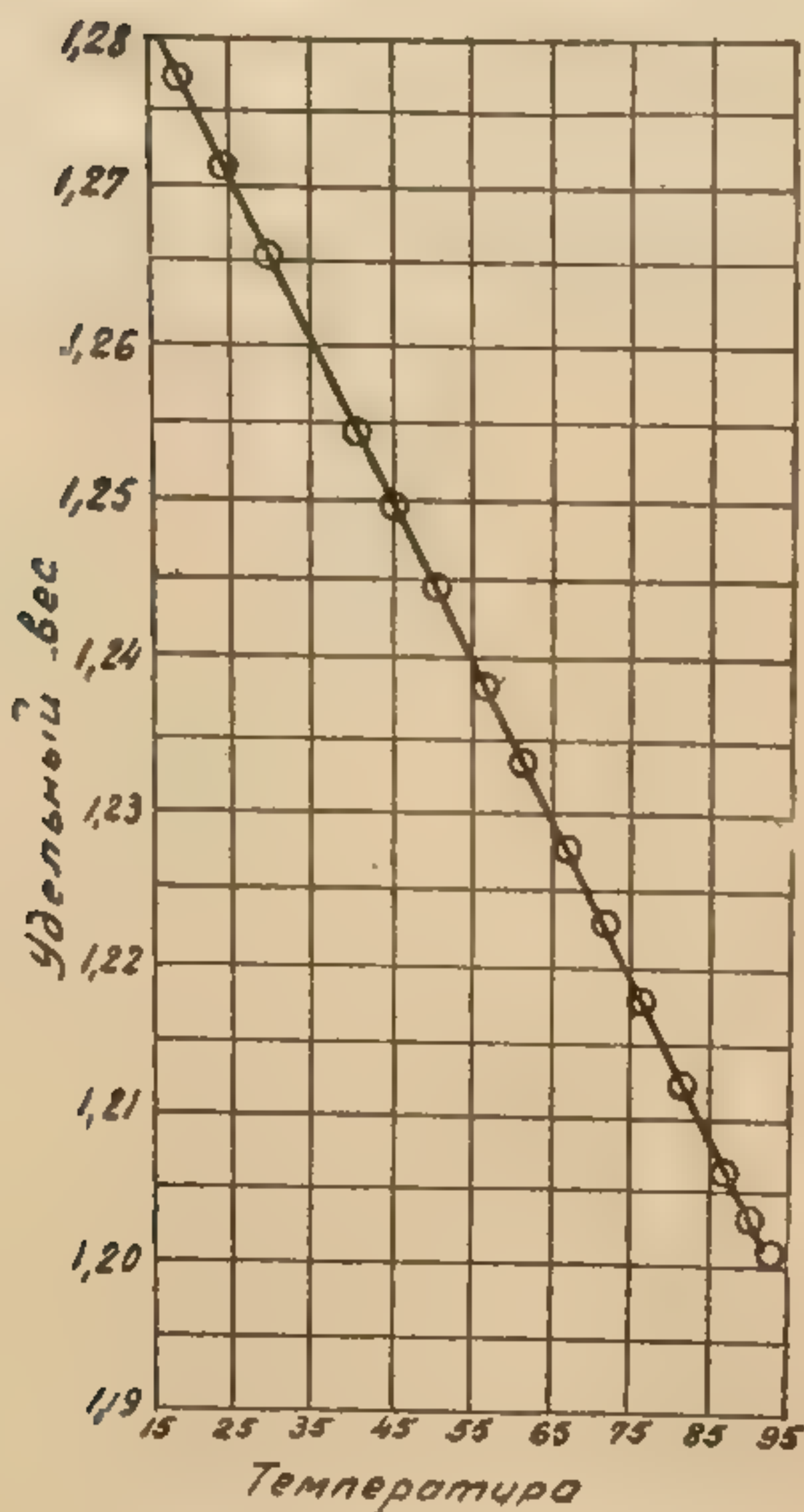


Рис. 99. Изменение уд. веса иприта с изменением температуры.

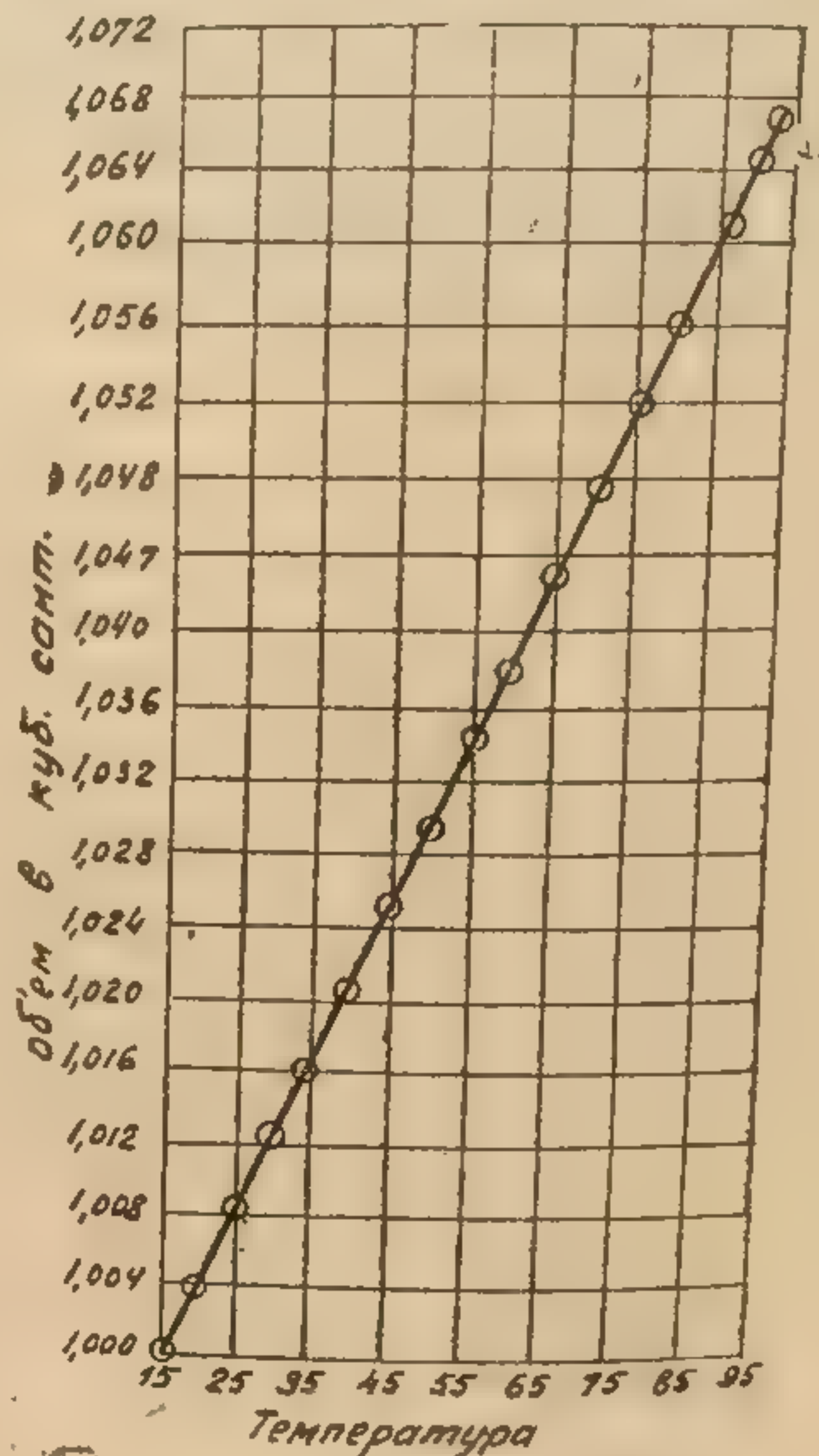


Рис. 100. Коэффициент расширения иприта.

рых можно подсчитать относительный показатель к воде. Этот показатель при 16° для чистого иприта оказался равным 0,403.

Вязкость иприта при 20° в 2,6 раза больше, чем вязкость воды при 0°.

Подробное определение вязкости иприта производилось Simon'ом (438) путем измерения времени истечения данного количества жидкости через капиллярную трубку.

Подсчет производился по формуле

$$\eta = K \cdot T \cdot d,$$

где:

$\eta$  — вязкость жидкости,  
 $K$  — постоянный коэффициент для данного прибора,  
 $T$  — время истечения,  
 $d$  — удельный вес жидкости.  
 Обычно определяется  $\eta/\eta_1$ , где  $\eta_1$  — вязкость воды.



Для иприта с точкой плавления  $14^\circ$  были получены для различных температур  $t$  следующие данные  $\eta/\eta_{11}$ .

| $t$              | 0    | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\eta/\eta_{11}$ | 4,52 | 4,57 | 4,52 | 4,47 | 4,38 | 4,30 | 4,26 | 4,21 | 4,20 |

Коэффициент рефракции иприта при  $15^\circ$ : 1,5776 — 1,53999 (424, 437, 440).  
Упругость паров иприта незначительна. Значение упругости паров  $p$  мм ртуту при различных температурах  $t$  приводится в нижеследующей таблице.

ТАБЛИЦА 36.

Упругость паров иприта ( $p$ ) в мм ртуту при различных температурах ( $t$ ).

| $t$ | 15     | 16     | 17     | 18     | 19     | 20     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $p$ | 0,0417 | 0,0457 | 0,0499 | 0,0546 | 0,0596 | 0,0650 |
| $t$ | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 30     |
| $p$ | 0,0709 | 0,0773 | 0,0842 | 0,0916 | 0,0996 | 0,1500 |

Упругость паров твердого иприта см. табл. 3.

Летучесть иприта  $F$  при различных  $t$  приводится в нижеследующей таблице.

ТАБЛИЦА 37.

Летучесть иприта ( $F$  мг/куб. м) при различных температурах ( $t$ ).

| $t$ | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20    |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| $F$ | 401 | 439 | 480 | 525 | 573 | 625   |
| $t$ | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 30    |
| $F$ | 682 | 743 | 810 | 881 | 958 | 1 143 |

Персистентность иприта очень значительна. Из всех известных О. В. он уступает в этом отношении только бромбензилцианиду (см. табл. 9).

Теплота испарения иприта 80 кал.; удельная теплота 0,330 кал.

Иприт очень плохо растворим в воде. Растворимость эта возрастает с увеличением температуры (при  $0,6^\circ$  — 0,033%, при  $10^\circ$  — 0,7%).

При температуре выше  $10^\circ$  содержание иприта в воде убывает, благодаря явлению гидролиза, степень которого значительно возрастает при этой температуре (441).

Из органических растворителей иприт растворим в спиртах: одноатомных — метилсвый и этиловый спирт, двухатомных — гликоль и трехатомных — глицерин (442).

Растворимость иприта в этиловом спирте зависит как от температуры, так и от содержания в нем воды.

Для всякой концентрации спирта существует определенная температура, при которой он образует с ипритом прозрачную однофазную жидкость; при понижении этой температуры иприт выпадает в виде капелек, представляющих собой насыщенный раствор спирта в иприте. Постепенно жидкость из однофазной становится двухфазной. Разделения жид-



кости на две фазы можно достигнуть также прибавлением к однофазному спиртовому раствору некоторого количества воды.

Критической температурой растворения, т. е. температурой, выше которой иприт и спирт могут быть смешаны во всех отношениях, является для абсолютного спирта  $15,6^\circ$ , для 92,5% спирта  $-33,6^\circ$ . В стирте с более высоким содержанием воды появляется уже отчетливый гидролиз иприта.

Иприт легко растворим также в ацетоне, эфире, триоксиметиле, лигроине и бензине. В жидком парафине иприт мало растворим; еще менее он растворим в вазелине и твердом парафине. Иприт растворим также в керосине и других погонах нефти, что имеет большое практическое значение для смывания иприта с зараженных им поверхностей.

Растворимость иприта в погонах нефти изучена достаточно подробно (443). Найдено, что эта растворимость зависит как от температуры растворения, так и от температуры кипения растворителя.

Критическая температура растворения в общем понижается для растворителей этого рода с понижением их точки кипения, как это видно из следующих данных:

лигроин (т. к.  $40-100^\circ$ ), критическая температура  $19^\circ$ ,  
технический газолин (т. к.  $40-170^\circ$ ), критическая температура  $20^\circ$ ,  
керосин (т. к.  $120-250^\circ$ ), критическая температура  $25^\circ$ ,  
жидкий парафин (т. к.  $160-290^\circ$ ), критическая температура  $37^\circ$ .

Иприт хорошо растворим в бензоле, толуоле и ксилоле. Точно также иприт растворим в хлорированных углеводородах, как, например, в хлороформе, четыреххлористом углероде, тетрахлорэтаноле и хлорбензоле. Наконец, иприт растворим в сероуглероде и тиодигликоле.

Необходимо также отметить хорошую растворимость иприта в маслах, эфирных маслах и жирах. Из таких растворителей иприта указываются—оливковое масло, касторовое, рыбий жир, льняное масло и другие высыхающие масла. Растворы иприта в последних легко окисляются.

В соответствии с хорошей растворимостью иприта в различных углеводородах находится его способность проникать через каучук путем растворения в нем или путем абсорбции.

В следующей таблице приведено действие различных растворителей на температуру плавления иприта.

ТАБЛИЦА 38:  
Влияние растворителей на температуру плавления иприта.

| % растворителя | Хлорпикрин | Бензол | Четыреххлористый углерод |
|----------------|------------|--------|--------------------------|
| 10             |            |        |                          |
| 20             | 9,8        | 8,4    | 9,8                      |
| 30             | 6,3        | 6,4    | 6,6                      |
|                | 2,6        | —1     | 3,1                      |

Сам иприт является, в свою очередь, хорошим растворителем для ряда веществ. Так, он растворяет сероводород, соляную кислоту (при  $0^\circ$  около 3%), и, в особенности хорошо, этилен.

Особо важное значение имеет растворимость в иприте серы, достигающая 1% при  $15^\circ$  и 6% при  $100^\circ$  (по объему).

Вопрос о растворимости серы в иприте подвергался довольно подробному исследованию (436).

В результате этого исследования выяснилось, что из трех аллотропических модификаций серы растворимость моноклинической серы и ромбической не отличается от растворимости обычной технической серы в кусках.

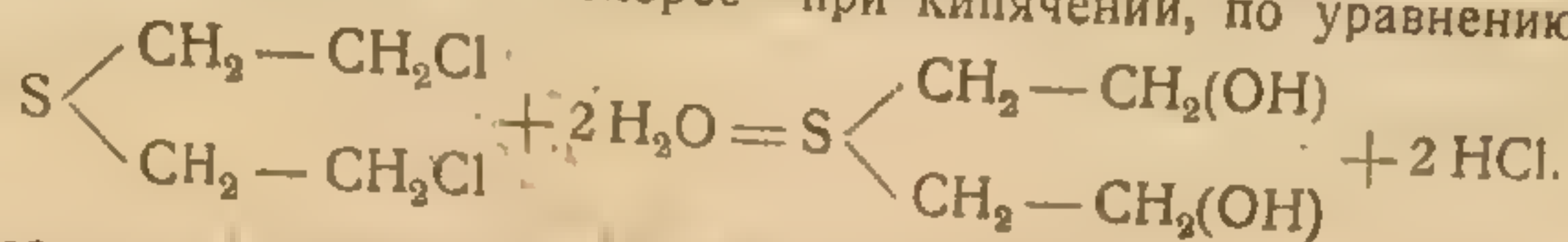


Растворимость такой серы в иприте при высоких температурах приведена в следующей таблице:

| $t$ | 80  | 90   | 100  | 104  | 114 |
|-----|-----|------|------|------|-----|
| %S  | 7,6 | 11,3 | 17,5 | 21,0 | 100 |

Аморфная же сера, нерастворимая в сероуглероде, практически нерастворима также и в иприте (меньше 0,914% при температурах ниже 120°).

Химические свойства. Иприт весьма медленно гидролизуются холодной водой, значительно скорее — при кипячении, по уравнению

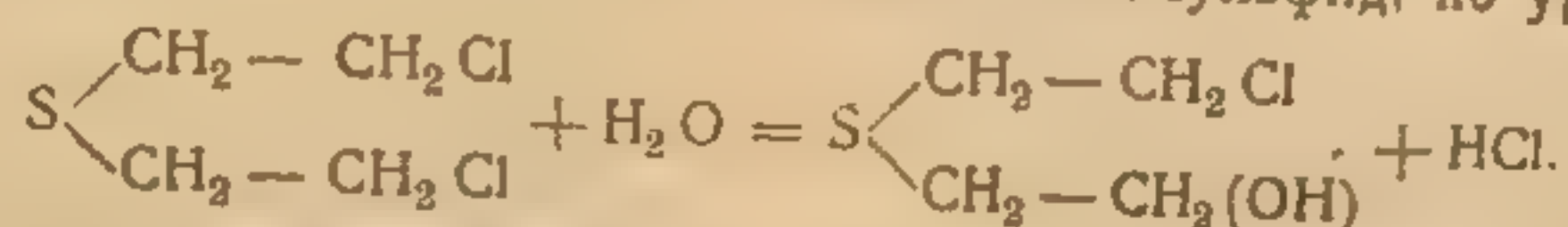


В результате реакции образуется тиодигликоль и соляная кислота. Некоторые авторы указывают, что медь является катализатором этой реакции.

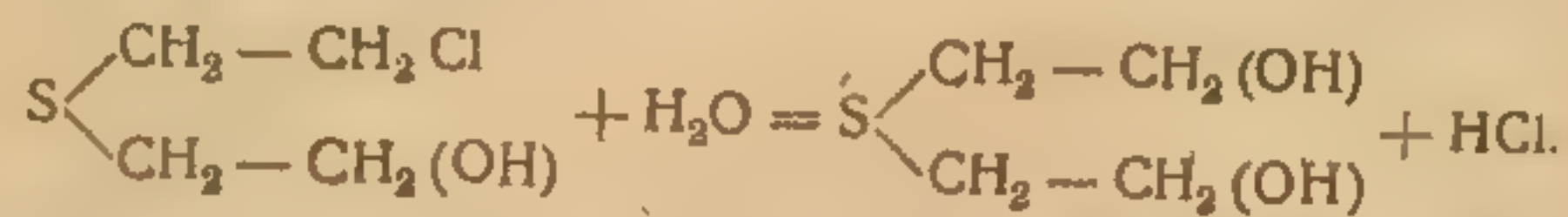
Вопрос о гидролизе иприта подвергался довольно детальному исследованию различными авторами (411, 25, 444, 445, 437).

По Вильсону, Фуллеру и Шуру гидролиз иприта протекает в две стадии:

В первую стадию образуется  $\beta$ -хлор- $\beta^1$ -окси-этилсульфид, по уравнению:



Во вторую стадию образовавшийся оксисульфид реагирует еще с одной молекулой воды и образует тиодигликоль:



Для измерения скорости гидролиза иприта Рона применил метод измерения электропроводности иприта в различные моменты действия на него воды, при чем выяснилось, что гидролиз иприта протекает по типу мономолекулярной реакции, скорость которой определяется уравнением

$$\lg \frac{a}{a-x} = kt,$$

где

$a$  — первоначально взятое количество иприта,

$x$  — количество разложившегося иприта,

$t$  — время от начала реакции,

$k$  — постоянный коэффициент пропорциональности, оказавшийся равным 0,04298.

Берлин и Симон показали, что количество растворившегося в воде иприта пропорционально количеству разложившегося. По мере того как иприт, гидролизуюсь, дает тиодигликоль, его растворимость в образующихся водных растворах тиодигликоля возрастает и скорость разложения иприта пропорционально увеличивается. Однако, этот процесс идет до известного предела, когда в силу накопления тиодигликоля, по общим законам кинетики химических реакций, происходит уменьшение скорости разложения иприта.

Поэтому для полного гидролиза иприта требуется очень большой промежуток времени.

Что касается влияния температуры на скорость гидролиза иприта, то при данном количестве реагирующих компонентов промежутки времени, необходимые для полного гидролиза иприта при 2, 50 и 100° будут относиться, как 50:7,5:1.

Необходимо заметить, что при выпаривании иприта с водой образуется тиодигликоль с выходом 95% от теории.

При прибавлении к воде едких или углекислых щелочей, особенно в значительном количестве, скорость разложения иприта значительно уменьшается.



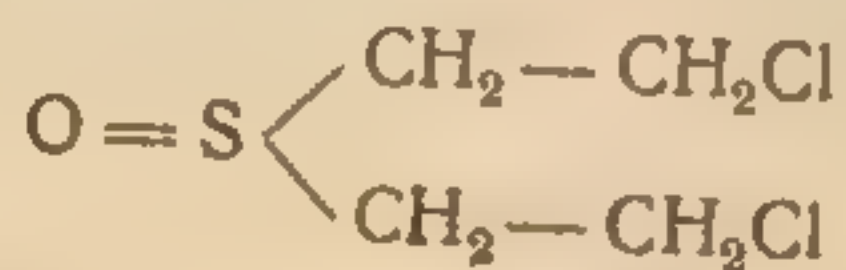
Этот кажущийся парадоксальным факт объясняется еще меньшей, чем в воде, растворимостью иприта в растворах хлористых солей, образующихся взаимодействием соляной кислоты, выделяющейся при гидролизе со щелочами.

Этим фактом можно объяснить весьма медленное разложение иприта в почве.

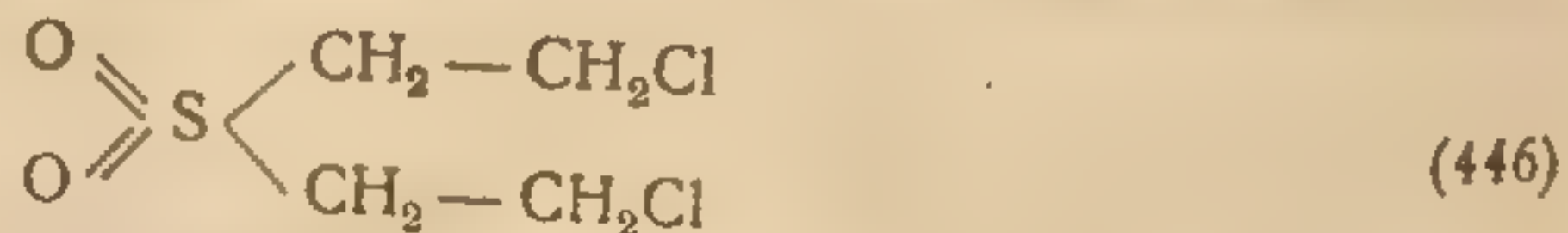
Большое значение для скорости реакции гидролиза имеет степень дисперсности иприта в воде. Поэтому прибавление к кипящей воде некоторых эмульгирующих веществ, как, например силиката натрия, сульфированных растительных масел, например, сульфированного кукурузного масла и сульфированного касторового масла, употребляемых в красильном деле, в значительной степени ускоряет гидролиз.

Крайне важным является действие окислителей на иприт. При действии окислителей на иприт, окисление направляется прежде всего на атом серы.

Так, при действии перекиси водорода на иприт образуется  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфоксид:



а из него дальнейшим окислением перманганатом калия в кислом растворе  $\beta\beta'$ -дихлордиэтилсульфон:



Сульфоксид образуется также действием на иприт азотной кислоты ( $d=1,4$ ), а сульфон—при действии хромовой кислоты на иприт (5—10%-й раствор хромовой кислоты в 15—18%-й серной кислоте) (447).

Сульфоксид представляет собою белое кристаллическое вещество с т. пл. 109,5°, легко растворимое в кипящей воде почти без всяких признаков гидролиза.

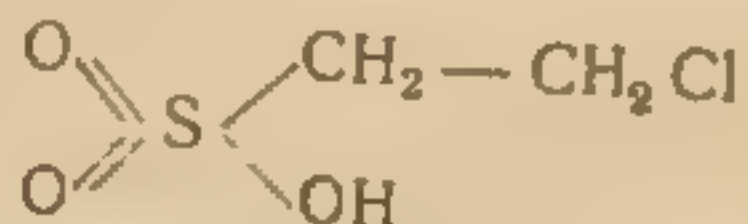
Общее токсическое действие сульфоксида во всяком случае не ниже такого же действия иприта, но кожное действие у него отсутствует.

Сульфон—белое кристаллическое вещество с т. пл. 56° и т. к. 230°; он перегоняется в вакууме без разложения. Растворимость его в воде меньшая, чем у сульфоксида, в спирту же—несколько большая.

Сульфон обладает общим токсическим действием, не уступающим иприту, и кожным действием, едва ли более слабым, чем иприт.

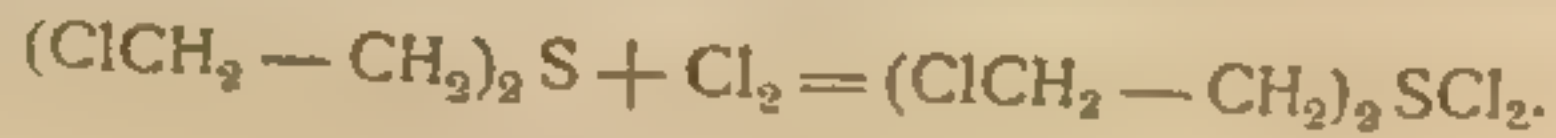
Итак, как мы видели, указанными выше средствами окисления не удается разрушить ни одной хлорэтильной группы в иприте, которая проявляет исключительную стойкость.

Лишь при действии дымящейся азотной кислоты в запаянной трубке на иприт удается разрушить одну хлорэтильную трубку с образованием  $\beta$ —хлорэтансульфоновой кислоты (399):



Не меньший интерес представляет вопрос о действии хлора на иприт как с точки зрения механизма действия на него некоторых хлорирующих агентов (хлорная известь, хлористая сера), так и с точки зрения применения хлора для нейтрализации иприта (448—450).

Начальной стадией действие хлора на иприт является присоединение хлора к атому серы:





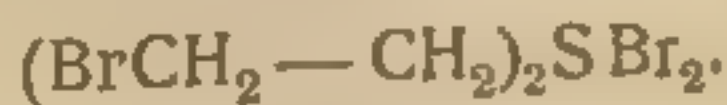
Образующийся при этом нестойкий кристаллический продукт при нагревании легко переходит в  $\alpha\beta\beta'$ -трихлорди-этилсульфид (II) (см. рис. 101), который легко отщепляет хлористый водород и превращается при этом в хлорвинил-хлорэтилсульфид (III).

Если хлорирование одной молекулы иприта производится двумя атомами хлора, то основная реакция идет по линии образования тетрахлордиэтилсульфида, который, будучи крайне нестойким, легко теряет (например, при перегонке) хлористый водород и образует ненасыщенный трихлорсульфид (V), из которого путем прямого присоединения хлора получается  $\alpha\alpha'\beta\beta'$ -пентахлордиэтилсульфид (VI), который, теряя хлористый водород при нагревании, дает  $\beta$ -хлор-этил- $\alpha\beta$ -трихлорвинил-сульфид (VII); из последнего путем присоединения хлора получается  $\alpha\alpha-\beta\beta\beta'$ -гексахлорди-этилсульфид (VIII).

Если же иприт взаимодействует более чем с двумя молекулами хлора, то замещение в соединении IV в положении  $\beta$  с образованием соединения VI происходит редко; обычно же замещение происходит в положении  $\alpha'$ , при чем образуется  $\alpha\alpha\alpha'\beta\beta'$ -пентахлордиэтилсульфид (IX), который, отдавая хлористый водород, может перейти в соединение X или XVII, которые путем обычных превращений переходят для X в XI, XII и XIII, а для XVII в XVIII, XIX и XX. Последние соединения в чистом виде выделить, однако, не удастся.

При хлорировании иприта более чем 3 молекулами хлора образуется гексахлордиэтилсульфиды, при чем, помимо других показанных в схеме гексахлордиэтилсульфидов, в этом случае появляется еще гексахлордиэтилсульфид, XIV, способный к переходу в соединения XV и XVI.

Действие брома на иприт отличается от действия хлора. Подробности этого действия не изучены; известно лишь, что раствор брома обесцвечивается в присутствии иприта вследствие образования соединения:



При действии хлористой серы на иприт основной реакцией является также хлорирование (448). При этом моноклористая сера реагирует с ипритом иначе, чем дихлористая сера.

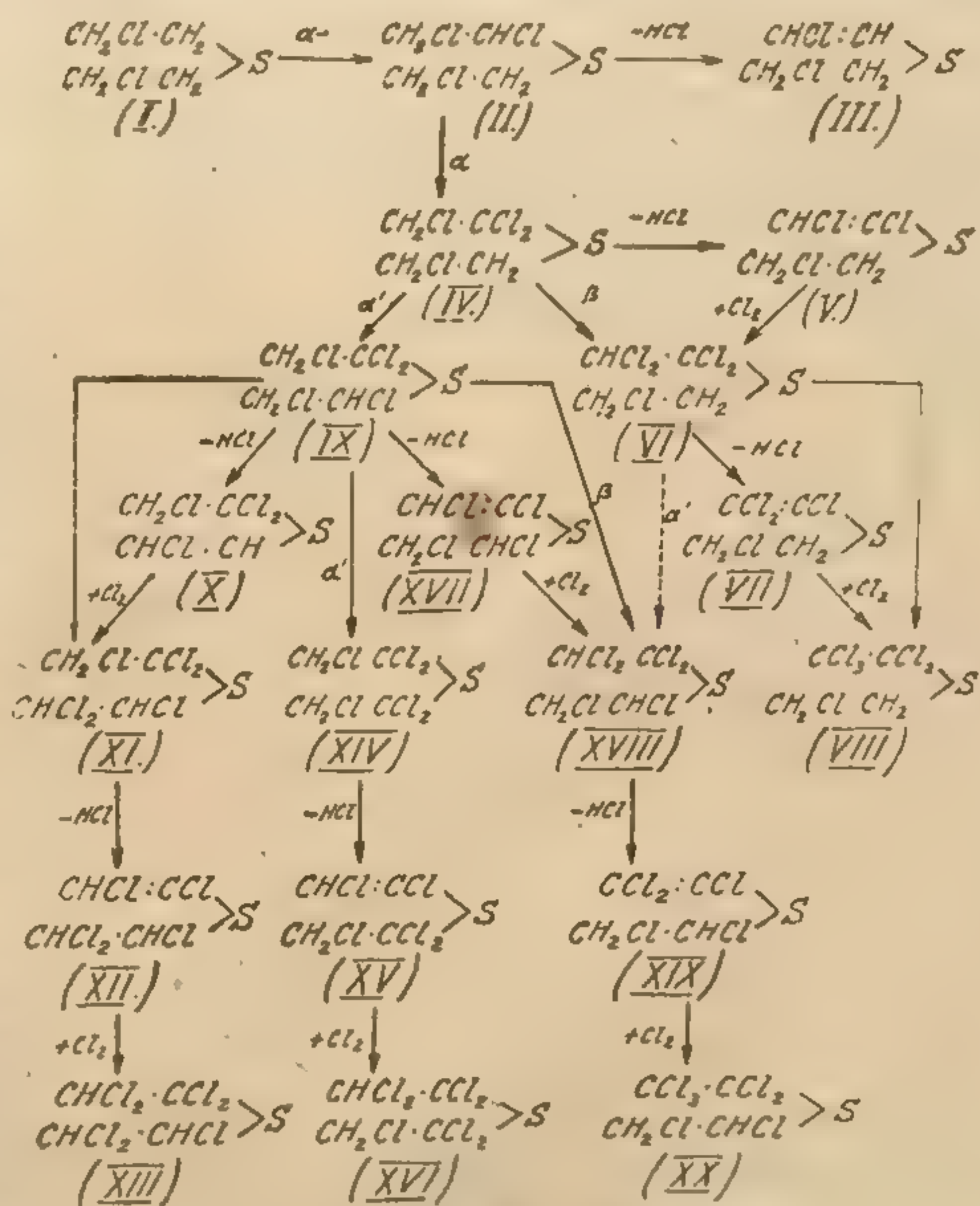


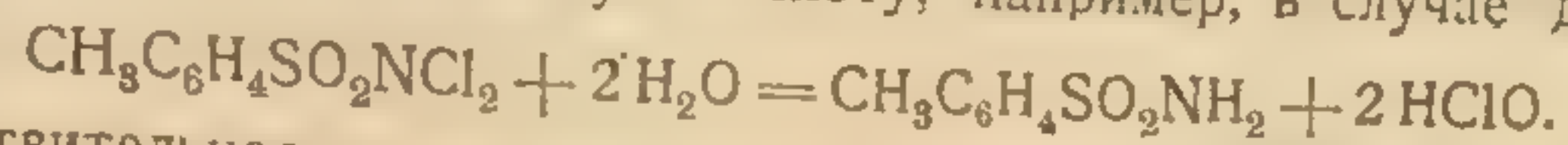
Рис. 101. Схема хлорирования иприта.



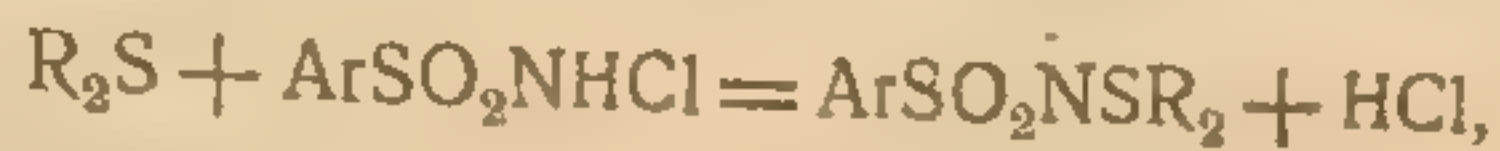




Можно было бы полагать, что нейтрализующие свойства хлорамина-т и дихлорамина-т по отношению к иприту основаны на способности хлораминотетрагидрата отщеплять хлорноватистую кислоту, например, в случае дихлорамина:



В действительности, окисление иприта при действии на него хлораминов-т играет лишь второстепенную роль. Главная же реакция вытекает из способности сульфохлораминов связывать тиоэфиры, при чем в общем случае реакция протекает по уравнению:



где Ar — арильный радикал.

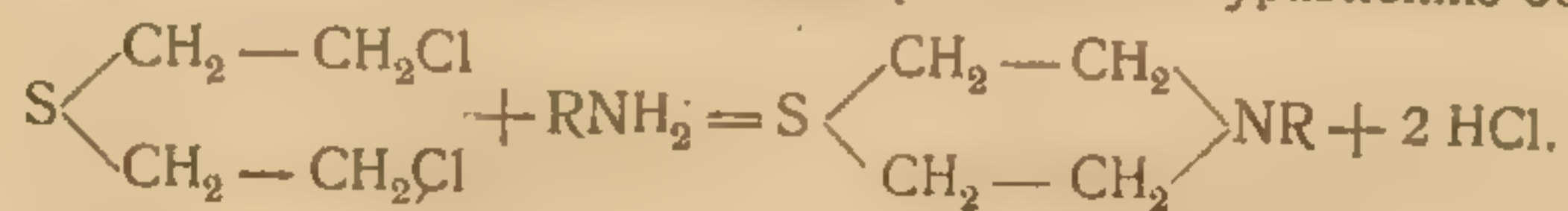
Таким же образом реагирует с хлораминами иприт, образуя значительный нерастворимый в воде белый осадок:



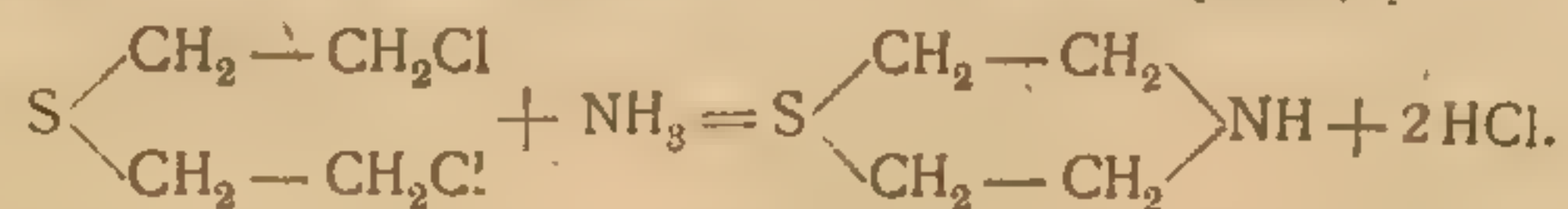
Реакция эта протекает количественно.

Следует отметить вообще способность иприта реагировать с аминами (417, 447, 454—456).

В случае первичных аминов реакция протекает по уравнению общего вида:



Получающиеся при этом соединения имеют циклическое строение и являются алкильными производными тиазана, в свою очередь получаемого при действии спиртового раствора аммиака на иприт, по реакции:



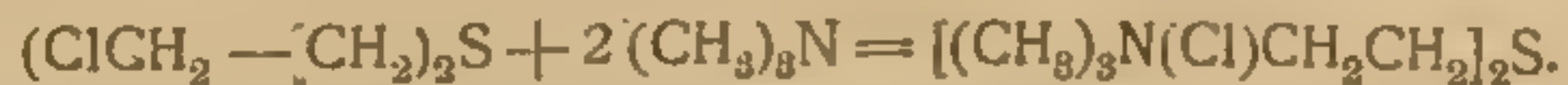
Вторичные амины, реагируя с ипритом, не образуют замкнутых соединений. Реакция в этом случае протекает по уравнению общего вида:



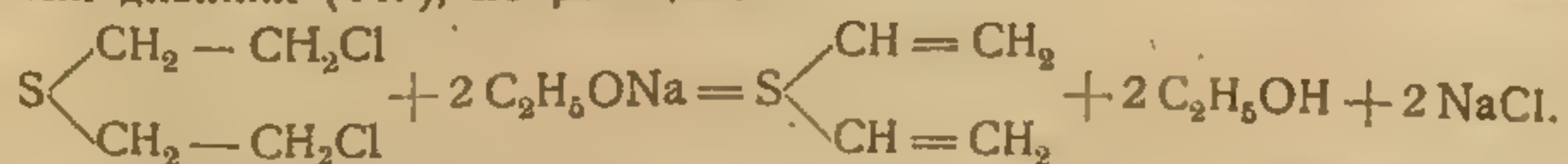
Амиды кислот, равно как мочевины, тиомочевины и гуанидины с ипритом не реагируют. Известны лишь продукты реакции иприта с эфирами аминокислот.

Некоторые токсикологические теории объясняют наркотическое действие иприта указанной его способностью реагировать с аминосоединениями, каковые входят в состав протоплазмы.

Третичные амины обладают способностью присоединяться к иприту, причем азот из трехвалентного состояния переходит в пятивалентное, например, по реакции:



Иприт легко реагирует с алкоголем натрия, при чем путем отнятия двух молекул хлороводородной кислоты образуется непредельное соединение сернистый дивинил (447), по реакции:

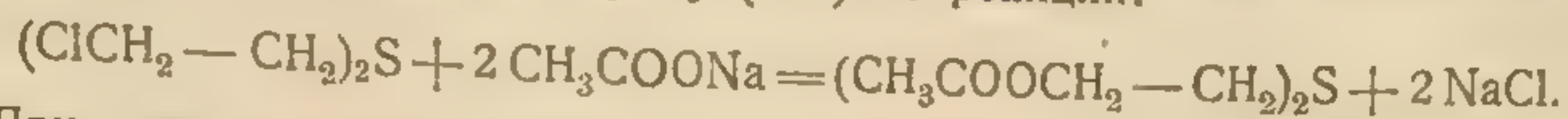


Реакция эта протекает количественно и может быть применена для количественного определения иприта.

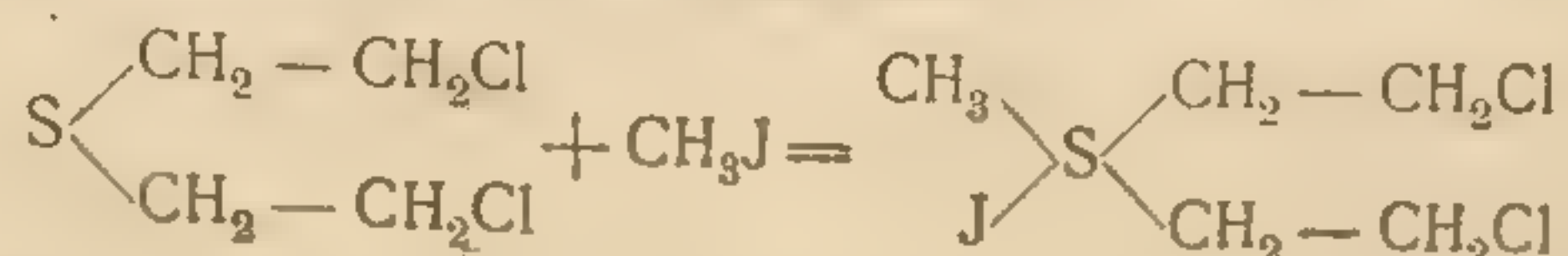


На этой реакции основано обнаружение иприта в воздухе по методу Гриньяра.

При взаимодействии иприта с уксуснокислым натрием происходит замещение хлора на ацетильную группу (447) по реакции:

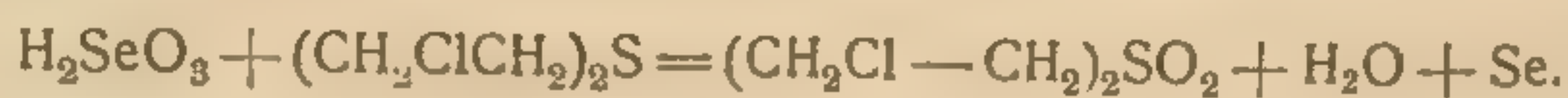


При взаимодействии иприта с иодистыми алкилами происходит присоединение последних к иприту (455) по реакции:



При действии металлического цинка на суспензию иприта в уксусной кислоте происходит восстановление иприта водородом *in statu nascendi* с выделением сероводорода. При действии цинковой пыли на иприт в спиртовом растворе происходит бурная реакция, при чем главным продуктом реакции является эфир тиодигликоля с тем спиртом, который был взят в качестве растворителя.

Селенистая кислота при действии иприта выделяет свободный селен, по уравнению (464):



Восстановленный селен образует оранжевую суспензию.

Подобно другим сульфидам иприт способен образовать соединения с солями тяжелых металлов.

Легче всего такие соединения образуются с солями платины, а именно с  $\text{PtCl}_2$  и  $\text{PtCl}_4$ , а также с  $\text{AuCl}_3$ . Соединения с солями платины и золота не растворяются в воде, и потому образование их было предложено использовать в качестве индикатора на иприт.

Из других металлов комплексные соединения образуют соли ртути — сулема (в спиртово-алкогольном растворе) и еще лучше двуиодистая ртуть.

Известно также соединение иприта с полухлористой медью, отвечающее формуле:



Реакция происходит в спиртовом растворе, из которого указанная соль высаживается 5%-ным раствором поваренной соли (460).

С  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолом ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ ) иприт дает розовое окрашивание.

При обыкновенной температуре чистый иприт не действует на железо, алюминий, олово, цинк, медь и бронзу.

При 100° это действие становится, однако, заметным, особенно на цинк и олово.

Технический иприт, содержащий в себе обычно соляную кислоту, слабо разъедает сталь и претерпевает незначительные изменения при соприкосновении со сталью, хотя, вообще говоря, действие технического иприта на сталь сильно зависит от характера имеющихся в нем примесей.

Олово и латунь разъедаются техническим ипритом очень быстро.

Вопрос о сохраняемости иприта в снарядах является в литературе недостаточно выясненным. С этой точки зрения можно лишь заметить, что на устойчивость иприта при хранении в снарядах большое влияние оказывает примесь монохлористой серы, так как в этом случае, как уже упоминалось, железная оболочка каталитически ускоряет реакцию между ипритом и монохлористой серой, приводя к частичному разложению иприта.



В подобного рода снарядах, хранимых в течение 9 дней при температуре около 60°, давление достигало 2 атмосфер, вследствие образования хлористого водорода и сероводорода. В снаряде образуется осадок серы в количестве от 5 до 8% содержащейся жидкости (461, 462).

Что касается действия дымообразователей на иприт, то хлорсульфоновая кислота реагирует с ипритом уже на холоду, а потому не может быть смешана с ним.

Хлористый мышьяк на иприт не действует совсем или действует очень медленно.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИПРИТА.

Для определения чистоты иприта или содержания иприта в техническом продукте существует ряд методов.

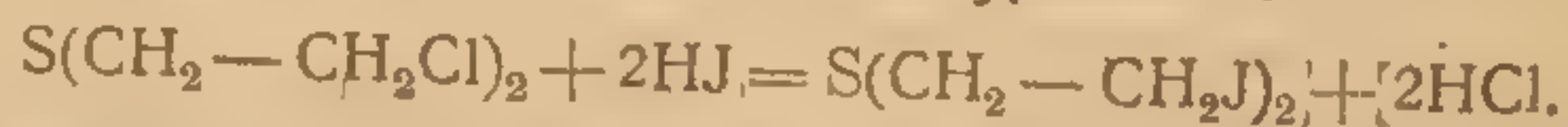
1. Методы, основанные на том, что иприт образует с медью двойное соединение:



тогда как выхлорированные производные иприта такого соединения не образуют.

Определяя медь в указанном двойном соединении, легко вычислить количество иприта (460, 458).

2. Метод, заключающийся в определении изменения титра иодистоводородной кислоты, реагирующей с ипритом по уравнению:



Выхлорированные производные иприта также частично реагируют с иодистоводородной кислотой, но даже в самых неблагоприятных случаях ошибка определения не превышает 4% (463).

3. Метод, заключающийся в определении веса кристаллического продукта ββ'-дииоддиэтилсульфида, выпадающего при действии иодистоводородной кислоты на иприт (465).

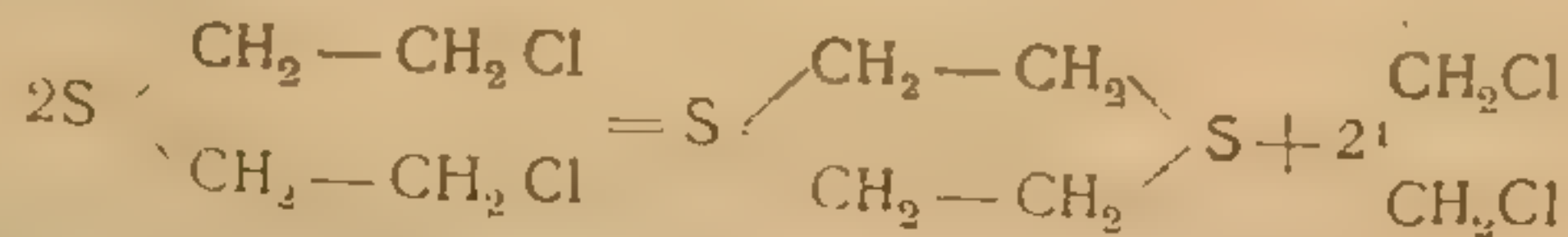
4. Температура замерзания иприта является также критерием его чистоты, при чем может быть установлена зависимость между температурой замерзания иприта и процентом находящихся в нем примесей (если эти примеси постоянны).

5. Метод перегонки, являющийся обычным методом определения чистоты продукта, нуждается по отношению к иприту в важных оговорках.

Как было уже указано, иприт способен разлагаться при перегонке. Это разложение идет более или менее интенсивно и зависит в сильной степени от содержания в иприте хлорного железа.

Образование хлорного железа в иприте имеет обычно своей причиной действие хлористоводородной кислоты, содержащейся в техническом продукте, на железные стенки тары.

Хлорное железо оказывает каталитическое влияние на разложение иприта, по реакции:



приводящей к образованию дитиана и хлористого этилена.

На самом деле реакция идет несколько сложнее, так как на ряду с указанными продуктами выделяются также хлористый метил.

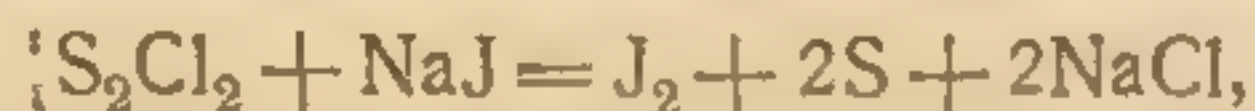
При продолжительном нагревании образуется также дитиогликоль  $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{HS}$ .



Наконец, перегнанная фракция, даже в узком интервале температуры, не представляет собой чистого иприта, а содержит также легко увлекаемые некоторые выхлорированные или выхлорсульфированные производные иприта.

Таким образом, метод перегонки во многих случаях способен привести к серьезным ошибкам в определении боевой ценности иприта.

6. Определение моноклористой серы в иприте может производиться по методу, основанному на том, что при действии иодистого натра на смесь моноклористой серы и иприта моноклористая сера выделяет иод, по уравнению:



в то время как иприт не выделяет иода, так как иодистый натр реагирует с ним по приведенному ранее уравнению.

Иод оттитровывается гипосульфитом натрия и количество моноклористой серы вычисляется по приведенному уравнению (432).

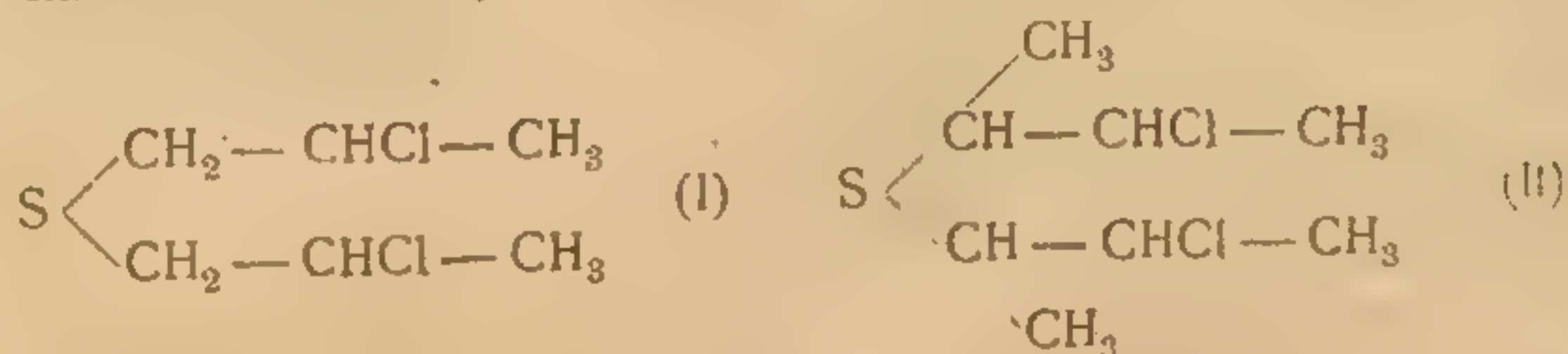
7. Определение элементарной серы в иприте можно производить энергичным окислением иприта азотной кислотой или царской водкой при нагревании. Затем сера обычным путем определяется в виде сернокислого бария.

8. Определение кислотности иприта производится титрованием его хлороформенного раствора едким натром (432).

#### ГОМОЛОГИ, АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ ИПРИТА.

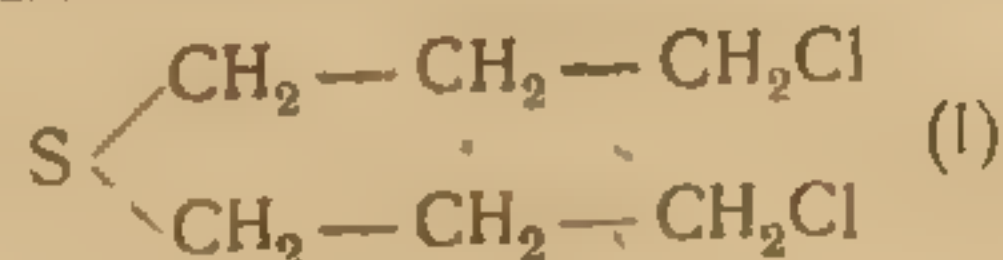
После того как выяснилось военное значение иприта, внимание исследователей естественно направилось на изучение действия других неопределенных углеводородов этиленового ряда на моноклористую серу.

В процессе этого исследования удалось синтезировать  $\beta\beta'$ -дихлордипропилсульфид (I) (т. к.  $105-110^\circ$  при 11 мм) и  $\beta\beta'$ -дихлор 2-бутилсульфид (II) (т. кип.  $121-122^\circ$  при 11 мм) (466—468):



Первое из этих соединений сильно действует на кожу, второе — почти совершенно не действует.

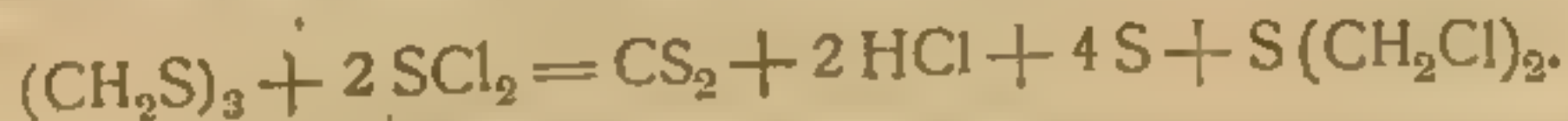
$\gamma'\gamma'$ -дихлордипропилсульфид (I) синтезирован Беннетом по аналогии с Мейеровским способом получения иприта действием сернистой щелочи на триметиленхлоргидрин  $Cl(CH_2)_3OH$  (469):



О токсических его свойствах сведений в литературе нет.

Получен также низший гомолог иприта — симметричный дихлордиметилсульфид  $S(CH_2Cl)_2$  (т. к.  $58^\circ$  при 18 мм, уд. вес 1,414) (467, 470).

Он образуется из тритиоформальдегида при действии на него моноклористой или дихлористой серы по уравнению:

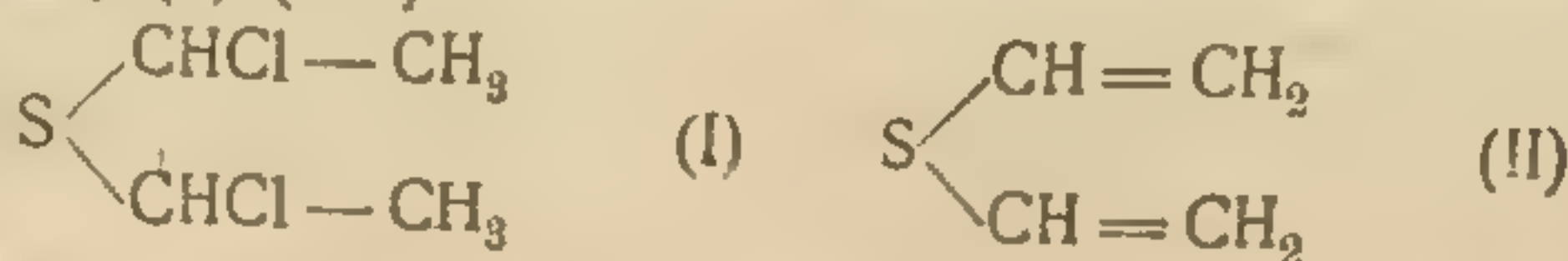


Дихлордиметилсульфид довольно токсичен, но на кожу не действует.

Следует отметить изомер иприта  $\alpha-\alpha'$ -дихлордиэтилсульфид (I) (т. к.



56—57° при 16 мм), легко получаемый присоединением хлористого водорода к дивинилсульфиду (II) (471):



Соединение (I) и соединение (II) никаким токсическим действием не обладают. Известен также целый ряд интересных производных иприта и подобных ему соединений.

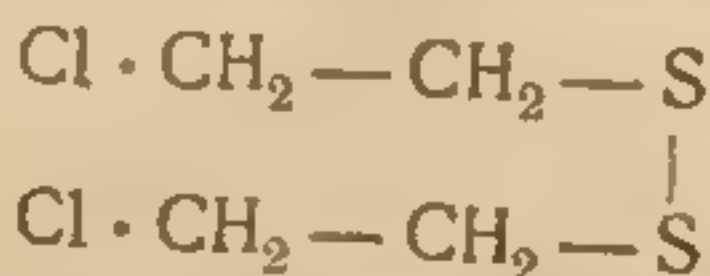
Так, с получением иодистого аналога мы уже встречались выше. Это — малоустойчивое твердое тело с т. пл. 59—62°, обладающее не меньшим раздражающим действием, чем иприт.

ββ'-дибромдиэтилсульфид может быть получен, подобно иодистому аналогу иприта, действием на иприт бромистоводородной кислоты, или же действием трехбромистого фосфора на хлороформенный раствор тиодигликоля. Это — твердое тело с т. пл. 39° и т. к. 139—142° при 17 мм (446, 447).

Он также обладает сильным действием на кожу.

ββ'-дицианэтилсульфид удалось получить действием сернистой щелочи на соответствующий хлорид иприта. Соединение это, однако, никаким токсическим действием не обладает (446).

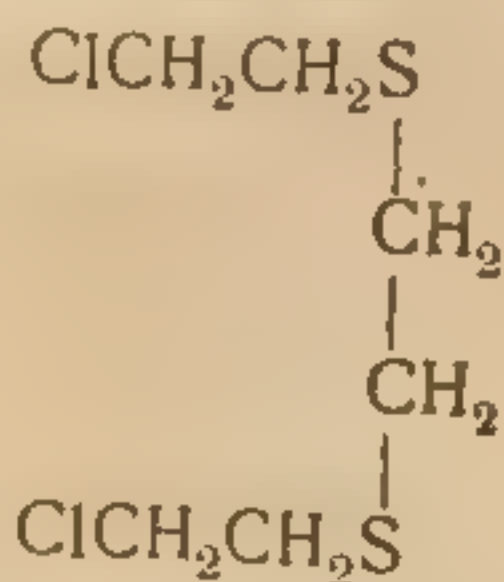
Заслуживает также внимания полученный Беннетом ββ'-дихлордиэтилдисульфид (434, 435, 420):



Это вещество с т. к. 155° при 30 мм обладает значительно более слабым действием на кожу, чем иприт.

Этот дисульфид не отщепляет серы при нагревании в отличие от того гипотетического дисульфида, который предполагается в качестве промежуточного продукта при получении иприга (см. стр. 192).

Интересно отметить также соединение:



Это твердое вещество с т. пл. 54° (472) или 64° (473), т. к. 181° — 15 мм, обладающее еще более сильным раздражающим действием, чем иприт, но получающееся довольно сложным путем.

### ВОЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИПРИТА.

Сочетание большой персистентности, химической стойкости, способности действовать на кожу и простоты изготовления при доступности исходных материалов делают иприт пока единственным в своем роде О. В. для длительного заражения местности.

Он может применяться в снарядах, аэробомбах, химических минах и приборах для непосредственного заражения местности. Боевая плотность заражения местности ипритом 10 г и более на 1 кв. м почвы.

Во время войны применялись смеси иприта с четыреххлористым углеродом, хлорбензолом (понижение температуры замерзания), с дихлорметилловым эфиром (понижение температуры замерзания и комбинированный токсический

гический 3  
час. и на  
Дейст  
Нам  
сильнее все  
иприта в ко  
паров иприт  
Общее  
органы крови  
замедленым  
4—6 часов.  
с. t = 1500.  
15 мин. явля  
трудно дости  
гается распл  
Пара ип  
Военная  
тываться в ти  
действия.  
Ценности  
ства в минуви  
СВЯЗЬ П  
Иприт не  
При полу  
из одной реак  
Что же к  
то их мирное  
Иное дело  
в качестве про  
Эти продукты,  
применение.  
Так, хлор  
искусственных  
сказано, для по  
брики. Наконец  
этиленгликоля,  
омыления.  
Гликоль же  
(для предупрежде  
штейпельных кра  
стоящее время он  
чатого вещества  
Что ка-агс  
применяется в те  
Сернистый на  
менение в произв  
Таких осра  
кроме последней, м  
мулируется потре  
поступают в насто  
Технология от



тический эффект), с нитробензолом (понижение температуры замерзания и частичная маскировка запаха).

Действие иприта на человеческий организм — нарывное и общее.

Наиболее характерным является нарывное действие иприта. Это действие сильнее всего сказывается при попадании жидкого иприта на кожу, но и пары иприта в концентрации от 2 мг/куб. м имеют то же действие. Концентрация паров иприта в 0,05 мг/куб. м вызывает воспаление глаз.

Общее действие иприта направлено на центральную нервную систему и органы кровообращения. Как нарывное, так и общее действие иприта являются замедленными. Первые признаки действия иприта появляются лишь через 4—6 часов. Иприт обладает резко выраженным кумулятивным действием с  $t = 1500$ . Концентрация иприта 100 мг/куб. м при пребывании в течение 15 мин. является смертельным. Однако благодаря небольшой летучести иприта трудно достигнуть боевой концентрации его паров. Эта концентрация достигается распылением иприта в туман.

Пары иприта хорошо задерживаются активированным углем.

Военная ценность иприга увеличивается благодаря его способности впитываться в ткань, вследствие чего обычная одежда не предохраняет от его действия.

Ценность иприта, как О. В., характеризуется размерами его производства в минувшую войну:

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Германия . . . . . | 9 000 тонн |
| Франция . . . . .  | 2 000 "    |
| САСШ . . . . .     | 711 "      |

#### СВЯЗЬ ПРОИЗВОДСТВА ИПРИТА С МИРНЫМИ ПРОИЗВОДСТВАМИ.

Иприт не имеет и вряд ли может иметь какое-либо мирное применение.

При получении иприта из монохлористой серы и этилена процесс состоит из одной реакции и никаких промежуточных продуктов не выделяется.

Что же касается исходных материалов — этилена и монохлористой серы, то их мирное применение уже указано в таблице.

Иное дело при производстве иприта по способу Мейера. Там получают в качестве промежуточных продуктов — хлоргидрин гликоля и тиодигликоль. Эти продукты, особенно первый из них, имеют довольно широкое мирное применение.

Так, хлоргидрин гликоля служит растворителем для ацетил-целлюлозы, искусственных смол, сиккативов и т. д. Он применяется также, как было уже сказано, для получения индиго по способу Баденской содово-анилиновой фабрики. Наконец, значительное его количество может идти для приготовления этиленгликоля, который легко получается из хлоргидрина гликоля путем омыления.

Гликоль же во многих случаях может служить для замены глицерина (для предупреждения замерзания воды в некоторых машинах, изготовления штемпельных красок, смягчения текстильных волокон и т. д.) Наконец, в настоящее время он применяется в больших количествах для получения взрывчатого вещества — динитрогликоля.

Что касается тиодигликоля, то его применение более ограничено. Он применяется в текстильно-печатном и печатном деле („загустки“).

Сернистый натрий, употребляемый в Мейеровском процессе, имеет применение в производстве красителей и в кожевенном деле для сгона волоса.

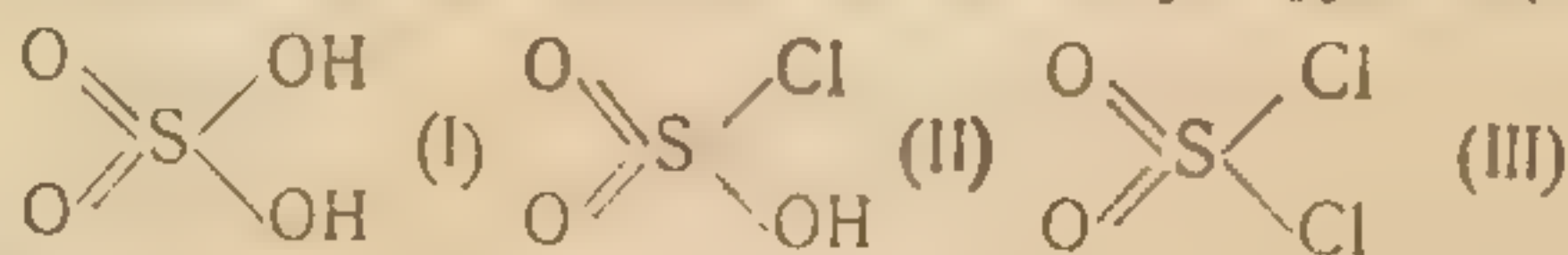
Таким образом, все стадии производства иприта по способу Мейера, кроме последней, могут быть поставлены еще в мирное время, при чем стимулируется потребление хлоргидрина гликоля и тиодигликоля. Так именно поступают в настоящее время САСШ.



Получение же иприта из монохлористой серы и этилена не открывает никаких возможностей развития соответствующих отраслей промышленности в мирное время.

#### § 44. Хлорангидриды серной кислоты.

При замещении в серной кислоте (I) одной гидроксильной группы на хлор получается неполный хлорангидрид серной кислоты — хлорсульфоновая кислота (II), при замещении же двух гидроксильных групп на хлор образуется полный хлорангидрид серной кислоты — хлористый сульфурил (III):



Хлорсульфоновая кислота получила некоторое применение в минувшую войну в смесях с О. В. (французская смесь „гатионит“), так как обладает некоторым удушающим действием. Она служит также для приготовления ряда О. В.

Хлорсульфоновая кислота является также очень хорошим дымообразующим средством и поэтому употребляется для создания дымовых завес в расположении противника.

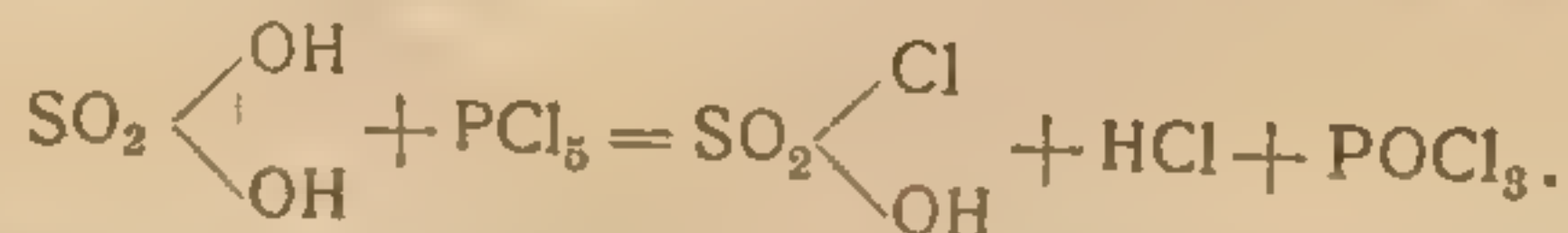
Хлористый сульфурил применялся только как дымообразующее средство.

ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ . Молекулярный вес 115,6.

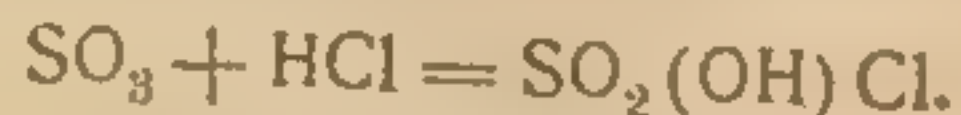
##### Способы получения.

Хлорсульфоновая кислота может быть получена, как уже сообщалось выше, наряду с фосгеном при действии слеума на четыреххлористый углерод (см. стр. 142).

Она может быть получена также действием пятихлористого фосфора на серную кислоту (474), по реакции:



Гораздо удобнее, однако, получать хлорсульфоновую кислоту действием сухого хлористого водорода на серный ангидрид (475), по уравнению:



В промышленности эта реакция осуществляется различными методами (476—481). Остановимся лишь на важнейших из них.

В тех производствах, где имеется отбросный хлористый водород, но не имеется отбросного серного ангидрида, удобнее всего пользоваться следующим методом.

Твердый серный ангидрид, доставляемый на производство в жестянках (обычно по 50 кг), разбивается на кусочки и помещается в чугунные котлы (до 300 кг серного ангидрида), куда пропускается сухой хлористый водород. Оба компонента соединяются с сильным выделением тепла, так что вся масса твердого ангидрида расплавляется в весьма короткий срок и труба, подводящая хлористый водород может быть опущена в жидкость.

Сгавят целую батарею таких котлов, через которую проходит хлористый водород.

После окончания реакции, что определяется по наступающему охлаждению аппарата, хлорсульфоновая кислота сжатым воздухом переводится в сборник.

Небес  
чтобы при  
же расте  
В те  
отбросного  
башнях, ох  
охлаждающ  
вая кислота  
Схема  
пояснений.  
Хлорис  
кислоты на  
матически в  
Сущест  
чающийся в



Рис. 10  
смеси отгоняет  
и требует много  
Хлорсулф  
терных, содержа  
бочках емкост  
Бочки должны б  
поскольку они  
тельно промыты  
пившегося в них  
ствах вызвать ра  
воде дают стечь  
рекомендуется пр  
для этой цели не  
Св  
Хлорсульфоне  
запахом, кипящая  
9° — 1,784, при 2



Небольшую часть хлорсульфоновой кислоты при этом оставляют в котлах, чтобы при следующем прибавлении серного ангидрида он мог в ней сейчас же раствориться, что ускоряет ход процесса.

В тех же производствах, где имеются отбросные  $\text{SO}_3$  — газы, но не имеется отбросного хлористого водорода, реакцию выгодно проводить в реакционных башнях, охлаждаемых водой, в которые сверху поступают  $\text{SO}_3$  — газы, а снизу — охлажденный и высушенный хлористый водород. Образующаяся хлорсульфоновая кислота стекает вниз в монжу.

Схема установки такого рода дана на рис. 102, и не требует дальнейших пояснений.

Хлористый водород получается, как видно из схемы, действием серной кислоты на поваренную соль. Образующийся сульфат натрия все время автоматически вытекает из реторты.

Существует также способ получения хлорсульфоновой кислоты, заключающийся в пропускании хлористого водорода в олеум до насыщения  $\text{SO}_3$ ; из

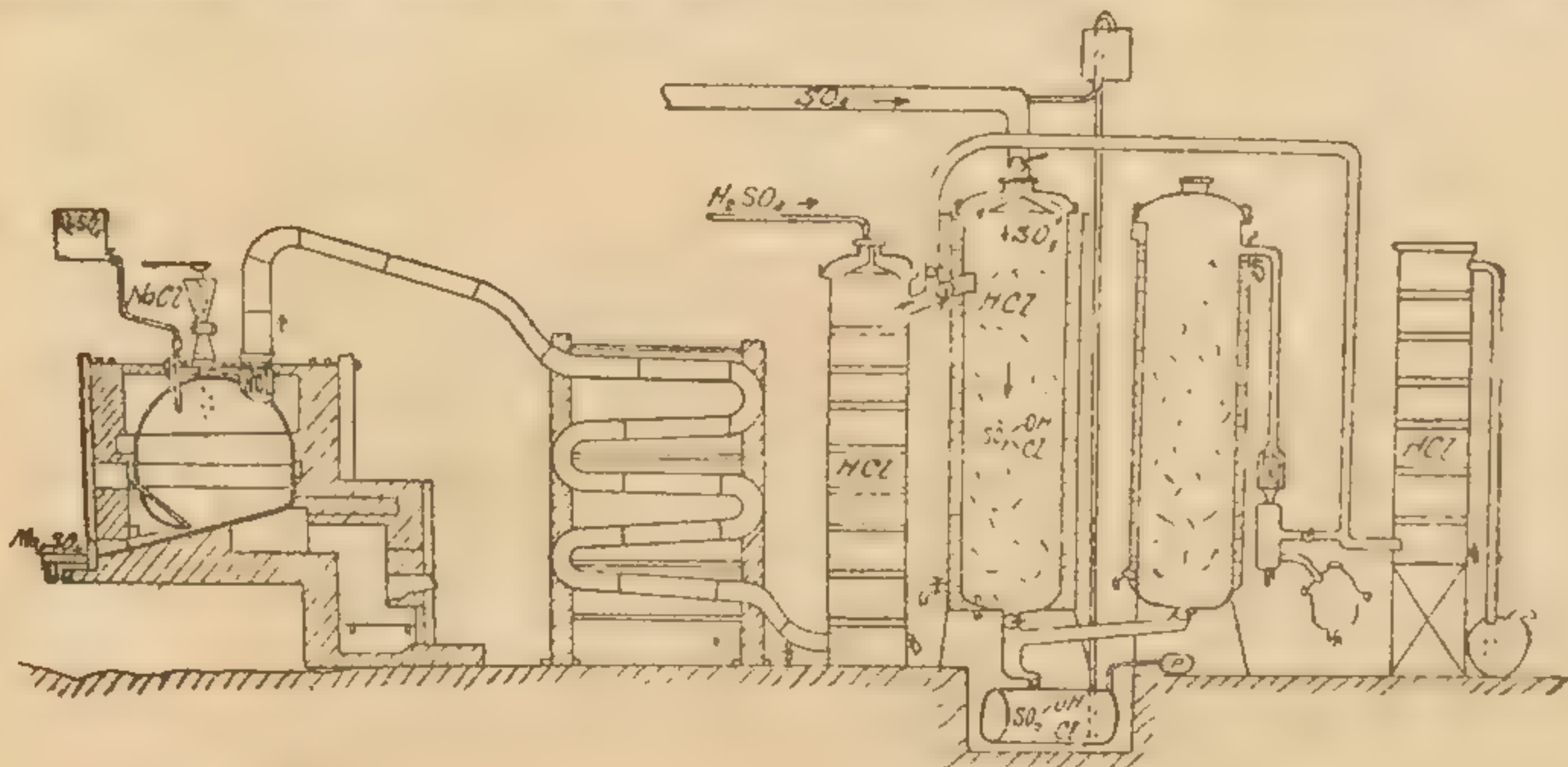


Рис. 102. Схема установки для производства хлорсульфоновой кислоты

смеси отгоняется хлорсульфоновая кислота. Однако, такой способ [неудобен и требует много топлива.

Хлорсульфоновая кислота в Германии транспортируется в вагонах-цистернах, содержащих 10 000 — 15 000 кг хлорсульфоновой кислоты, в железных бочках емкостью по 500 кг и в железных бидонах емкостью около 75 кг. Бочки должны быть тщательно испытаны на герметичность. Все пустые бочки, поскольку они были в употреблении, должны быть перед наполнением тщательно промыты водой, чем достигается освобождение этих бочек от накопившегося в них хлорного железа, которое может при известных обстоятельствах вызвать разложение хлорсульфоновой кислоты. После промывки водой, воде дают стечь и ополаскивают бочки серной кислотой. Наполнение бочек рекомендуется производить при помощи сифона, так как применение кранов для этой цели небезопасно.

#### Свойства хлорсульфоновой кислоты.

Хлорсульфоновая кислота — бесцветная дымящаяся жидкость с острым запахом, кипящая без разложения при  $151-152^\circ$  и имеющая уд. вес при  $0^\circ$  — 1,784, при  $20^\circ$  — 1,753.



При перегреве ее паров (при 158°) хлорсульфоновая кислота разлагается на хлор, сернистый газ и серную кислоту.

Во влажном воздухе или при действии воды хлорсульфоновая кислота разлагается на соляную и серную кислоты, по уравнению:



Граммоллекулярная теплота испарения 14 400 калорий.

При действии хлористого натрия или калия хлорсульфоновая кислота образует соли:



имеющие большое значение в органическом синтезе (например, синтез сахараина).

#### § 45. Сложные эфиры серной кислоты.

В военно-химической практике получил применение лишь один полный (средний) сложный эфир серной кислоты, а именно — метиловый: диметилсульфат, обладающий ядовитостью.

Кроме этого эфира получили также применение эфиры хлорсульфоновой кислоты, обладающие слезоточивым действием.

**ДИМЕТИЛСУЛЬФАТ**  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . Молекулярный вес 126.

Диметилсульфат применялся в смеси с хлорсульфоновой кислотой (80% диметилсульфата, 20% хлорсульфоновой кислоты) — французский „рационит“.

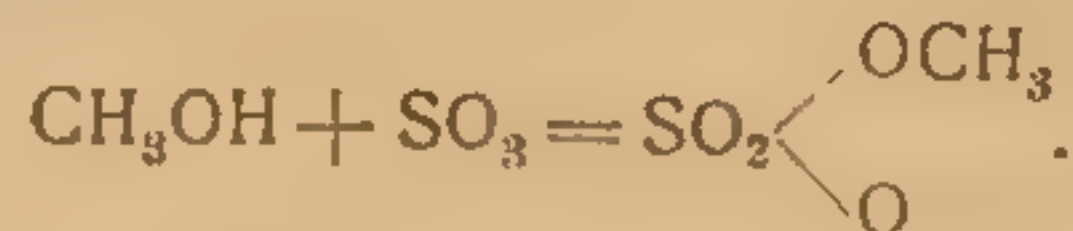
Это — оригинальная смесь, где составные части реагируют между собой с образованием новых веществ, отличающихся по своим токсическим свойствам от токсических свойств составных частей.

Диметилсульфат нашел себе также применение для приготовления другого О. В. — метилдихлорарсина.

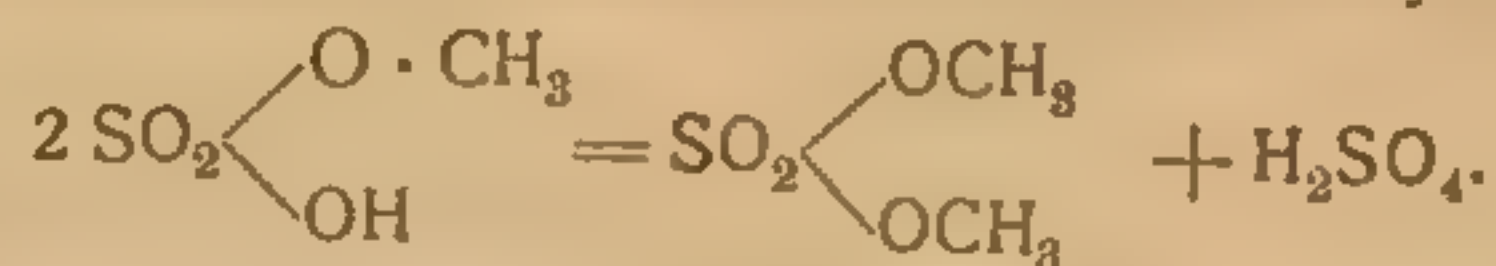
#### Способы получения диметилсульфата.

Диметилсульфат может быть получен действием серного ангидрида на метиловый спирт (482, 483).

Если действовать серным ангидридом на метиловый спирт, то образуется сначала метилсерная кислота:



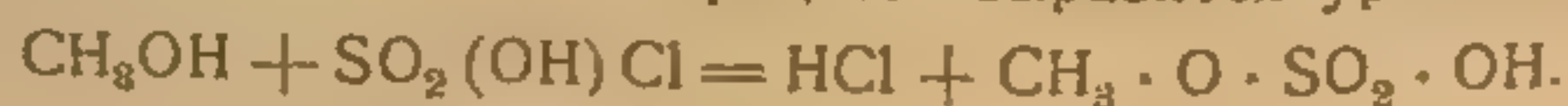
Последняя при перегонке в вакууме дает диметилсульфат:



Для получения диметилсульфата в техническом масштабе по указанным реакциям пропускают пары серного ангидрида (25 кг) в безводный метиловый спирт (10 кг). Температура реакции должна поддерживаться несколько ниже 0° (—5°, —10). После перегонки реакционной смеси в вакууме получается диметилсульфат.

Вместо серного ангидрида в реакцию можно брать хлорсульфоновую кислоту (484).

В этом случае первая стадия процесса выразится уравнением:





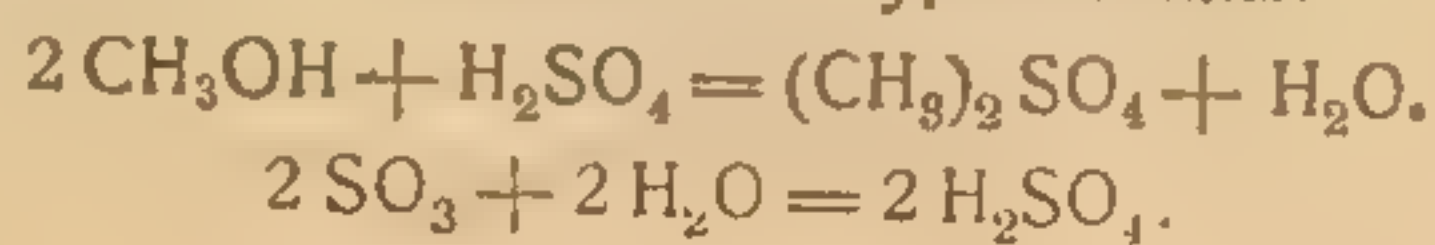
Такая реакция ведется при температуре от  $3-10^\circ$  до  $-15^\circ$  и при хорошем помешивании. Метилсерная кислота превращается в диметилсульфат, как и раньше, при помощи вакуум-перегонки.

Однако, указанные методы имеют тот недостаток, что, несмотря на интенсивное внешнее охлаждение, возможны местные перегревы, делающие реакцию очень бурной. Поэтому для гладкого течения процесса рекомендуется вести реакцию в присутствии растворителя, лучше всего четыреххлористого углерода (485).

В эмалированный сосуд, соединенный с обратным холодильником, загружается 6,4 кг 99%-ного метилового спирта и 20 кг четыреххлористого углерода. Затем медленно при помешивании вводится 24 кг хлорсульфоновой кислоты. По окончании реакции четыреххлористый углерод отгоняется; он употребляется для следующей реакции. Остаток перегоняется в вакууме для получения диметилсульфата.

Можно брать в реакцию вместо хлорсульфоновой кислоты или серного ангидрида олеум (486—488).

В этом случае реакция протекает по уравнениям:



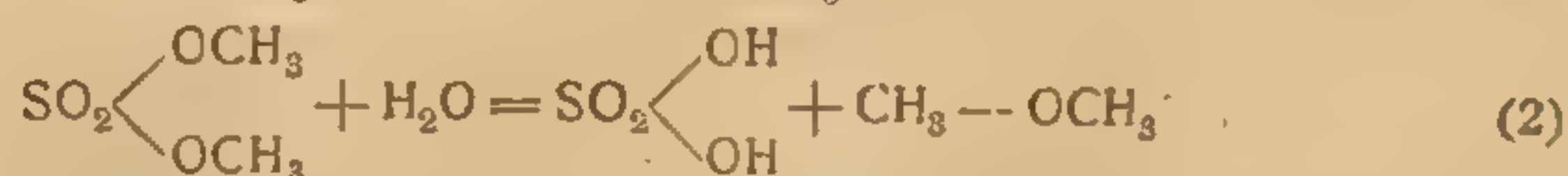
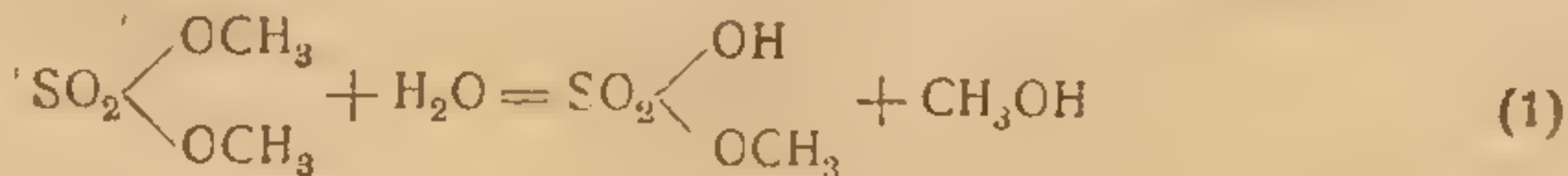
#### Свойства диметилсульфата и его смесей.

Диметилсульфат — бесцветная жидкость с т. к.  $188,5^\circ$  при нормальном давлении,  $96^\circ$  при 15 мм, обладающая уд. вес 1,33.

Летучесть диметилсульфата при  $23^\circ$  4000 мг/куб. м.

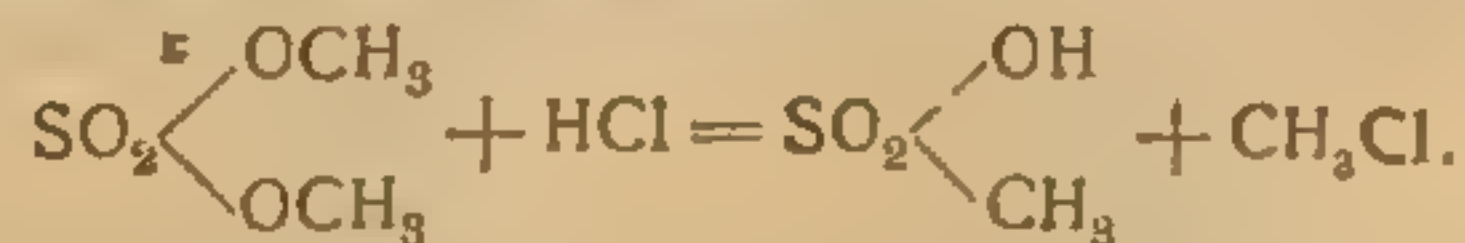
Диметилсульфат довольно плохо растворим в воде (28 г на литр при  $18^\circ$ ) и хорошо растворим в эфире и хлороформе.

Вода разлагает диметилсульфат уже на холоду, по уравнениям:



Первая из этих реакций, приводящая к образованию метилсульфата, протекает главным образом при кратковременном действии избытка воды на диметилсульфат, вторая — при продолжительном действии сравнительно небольших количеств воды.

Важно отметить, что кислотность не влияет на скорость приведенных реакций гидролиза: она одинакова в присутствии серной и соляной кислот. Однако побочные продукты получаются другие. Так, например, в случае соляной кислоты реакция идет по уравнению:



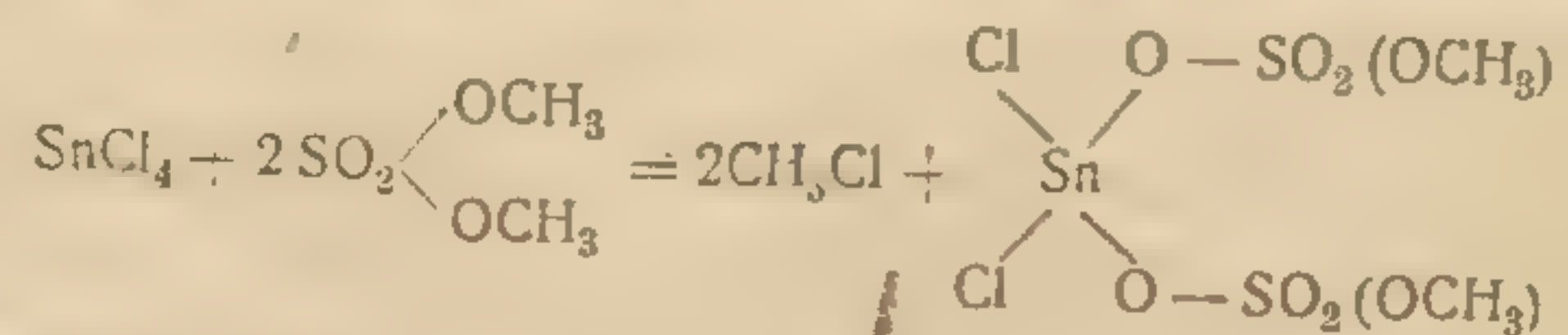
Щелочи, даже разбавленные, быстро действуют на диметилсульфат, вызывая омыление его.

Диметилсульфат не действует на металлы.

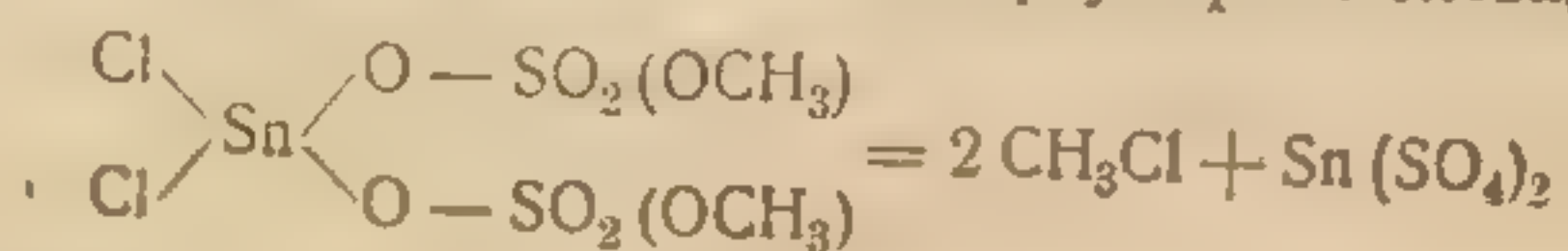
Что касается действия дымообразователей, то установлено, что хлорное олово действует на диметилсульфат — медленно на холоду, быстро — при нагревании до  $100^\circ$ .



Сущность действия хлорного олова на диметилсульфат выражается следующим уравнением:



При нагревании же происходит распад хлорсульфата олова, по уравнению:

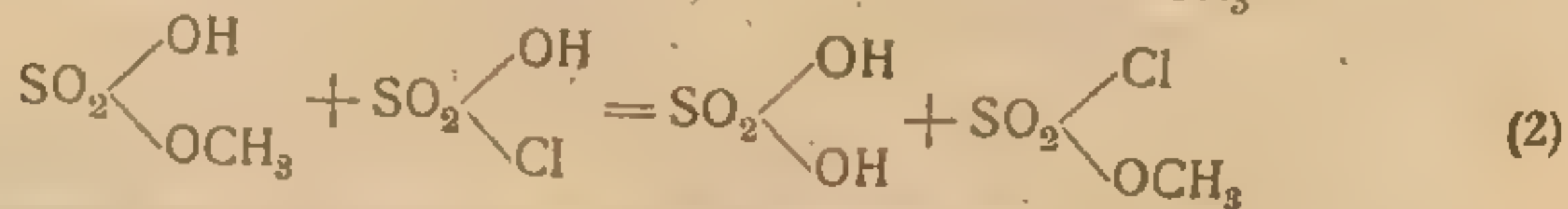
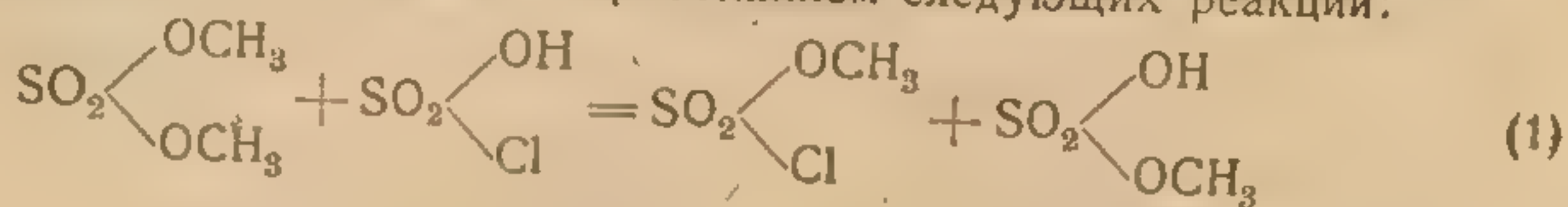


На ряду с этими реакциями идут некоторые другие побочные реакции.

Чрезвычайно важно с практической точки зрения действие хлорсульфоновой кислоты на диметилсульфат.

При смешении разных количеств хлорсульфоновой кислоты и диметилсульфата происходит значительное выделение тепла, способное вызвать повышение температуры смеси на 10° и более. Смесь окрашивается в желтый цвет, усиливающийся с течением времени и переходящий к концу первого месяца в желто-оранжевый, а к концу третьего месяца — в каштаново-красный.

Это изменение цвета связано с протеканием следующих реакций:



Количество метилового эфира хлорсульфоновой кислоты быстро возрастает в течение первых 15 дней, затем остается постоянным благодаря наступающему равновесию в смеси. Образование метилового эфира хлорсульфоновой кислоты придает смеси слезоточивые свойства.

При составлении смеси из 80% диметилсульфата и 20% хлорсульфоновой кислоты („рагионит“) образование метилового эфира хлорсульфоновой кислоты идет значительно медленнее. Кислотность смеси не возрастает — основной процесс протекает по приведенному выше уравнению (1).

Действие воды на смесь диметилсульфата и хлорсульфоновой кислоты приводит к образованию больших количеств хлористого метила, образующегося за счет действия соляной кислоты (появляющейся в результате гидролиза хлорсульфоновой кислоты) на диметилсульфат, и за счет действия воды на метиловый эфир хлорсульфоновой кислоты, образующийся в смеси.

Сталь, лагунь и алюминий при температуре 20° практически не изменяются от действия смеси диметилсульфата и хлорсульфоновой кислоты.

Цинк и бронза подвергаются незначительному изменению.

Напротив, на олово, медь и свинец смесь действует очень сильно. Главная роль в этом действии принадлежит хлорсульфоновой кислоте.

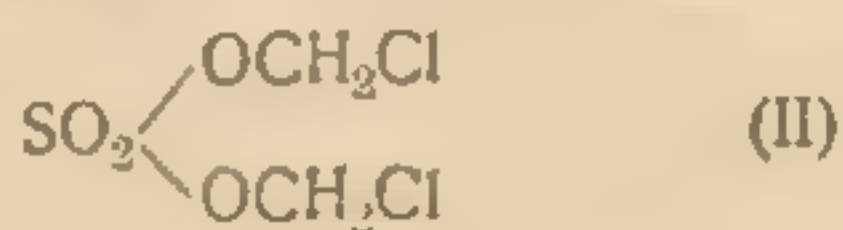
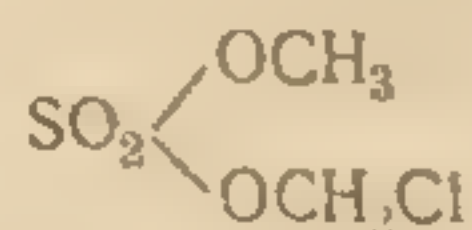
Действие дымообразователей на рассматриваемую смесь не имеет столь большого значения, так как хлорсульфоновая кислота сама имеет дымообразующие свойства. Во всяком случае, исключена возможность прибавления к рассматриваемой смеси хлорного олова, действующего на диметилсульфат, как о том уже сообщалось выше.

„Рагионит“ может храниться в снарядах продолжительное время, так как, при условии соблюдения указанной выше пропорции составных его частей, серная кислота не образуется. Количество образующегося метилового эфира хлорсульфоновой кислоты не превышает 6% при нормальных условиях хра-



нечия. При повышенной же температуре (выше 40%) количество указанного эфира в смеси возрастает.

Хлорированные производные диметилсульфата — монохлордиметилсульфат (I) и дихлордиметилсульфат (II) совершенно лишены токсических свойств:



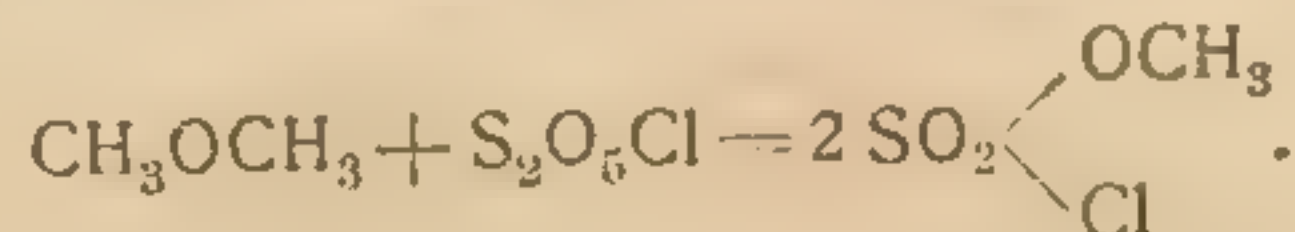
Диэтилсульфат значительно менее токсичен, чем диметилсульфат. Хлорированные производные диэтилсульфата также нетоксичны.

#### МЕТИЛХЛОРСУЛЬФАТ $\text{SO}_2(\text{OCH}_3)\text{Cl}$ . Молекулярный вес 129,5.

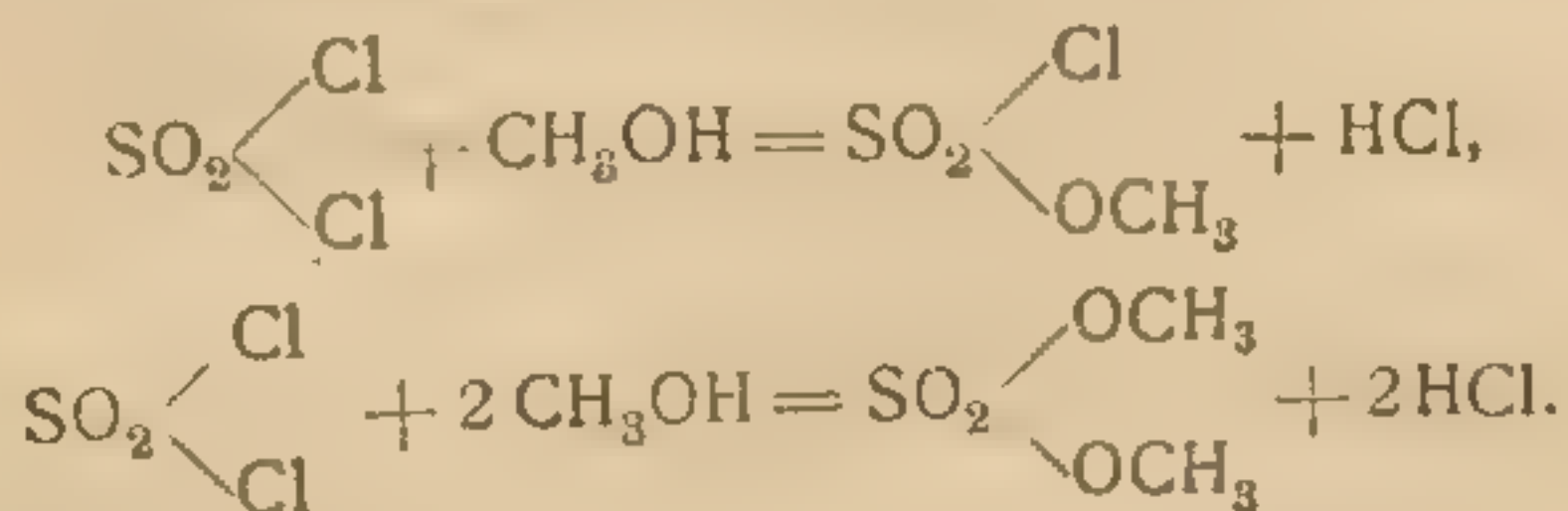
Метиловый эфир хлорсульфоновой кислоты обладает ядовитым и слезоточивым действием и применялся в минувшую войну немцами для снаряжения ручных гранат.

Для его получения существует несколько методов.

Он образуется при пропускании паров метилового эфира (проще всего получаемого по методу Сендерена дегидратацией метилового спирта над каолином, нагретым до 400°) в хлористый пиросульфурит:

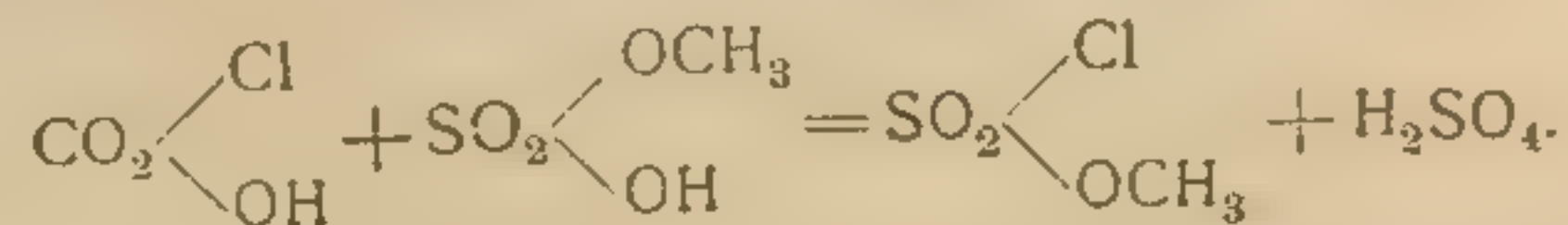


Он образуется также при приливании метилового спирта к хорошо охлаждаемому хлористому сульфуриту (489):



При этом способе образуется смесь метилхлорсульфата и диметилсульфата, обладающая более сильными токсическими свойствами, чем один метилхлорсульфат.

Наконец, можно в указанной реакции пользоваться не хлористым сульфуритом, а хлорсульфоновой кислотой (490). Реакция в этом случае аналогична реакции получения диметилсульфата с той только разницей, что хлорсульфоновая кислота, которая берется в избытке, действует затем на молекулу метилсерной кислоты с образованием метилхлорсульфата:



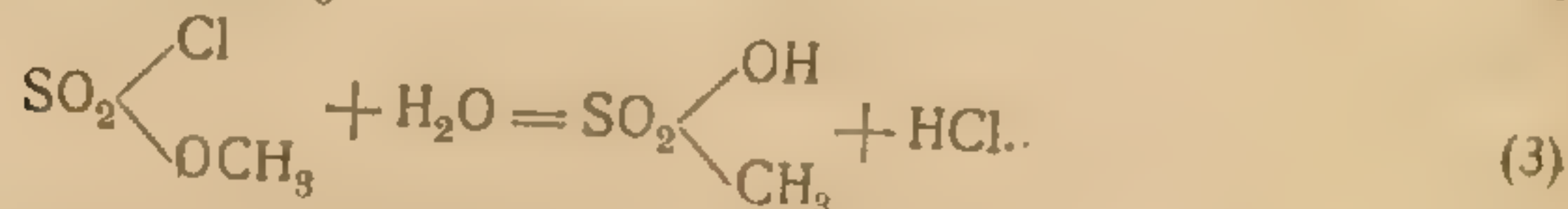
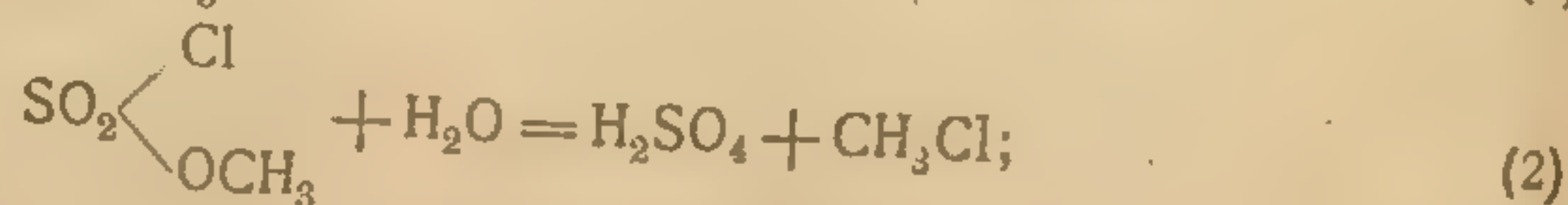
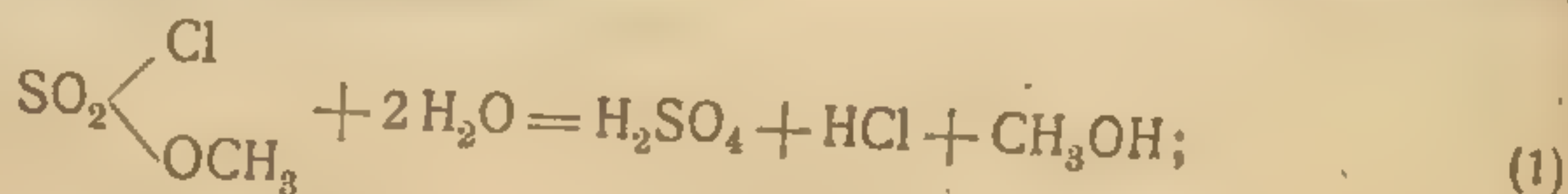
Метилхлорсульфат — бесцветная маслянистая жидкость с т. к. 134—135°/760 мм и 42°/15—16 мм, обладающая уд. вес. при 15°—1,492.

Летучесть метилхлорсульфата (вычисленная по температуре кипения) — 40 000 мг/куб. м.

Метилхлорсульфат растворим в четыреххлористом углероде, хлороформе, этиловом эфире и др. органических растворителях.



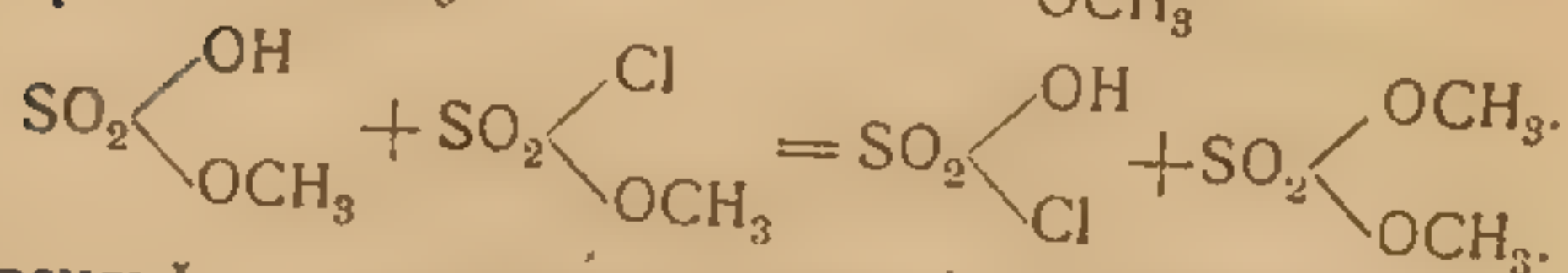
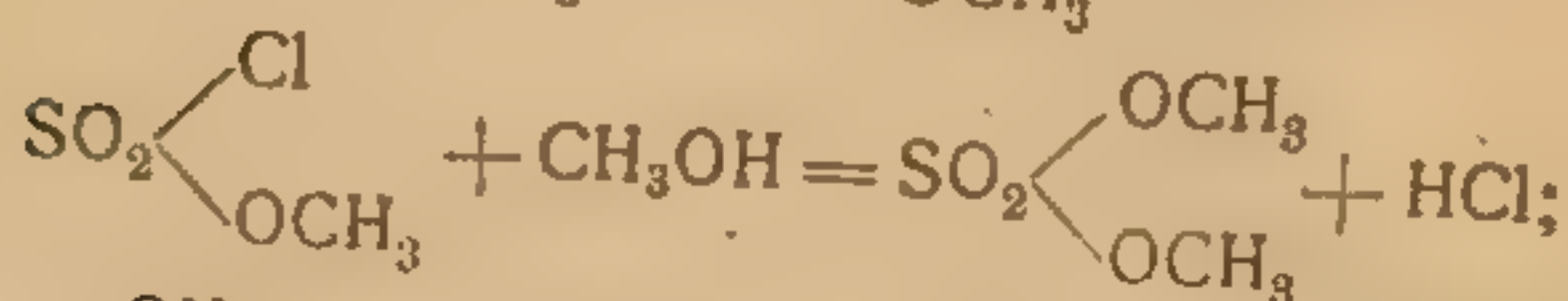
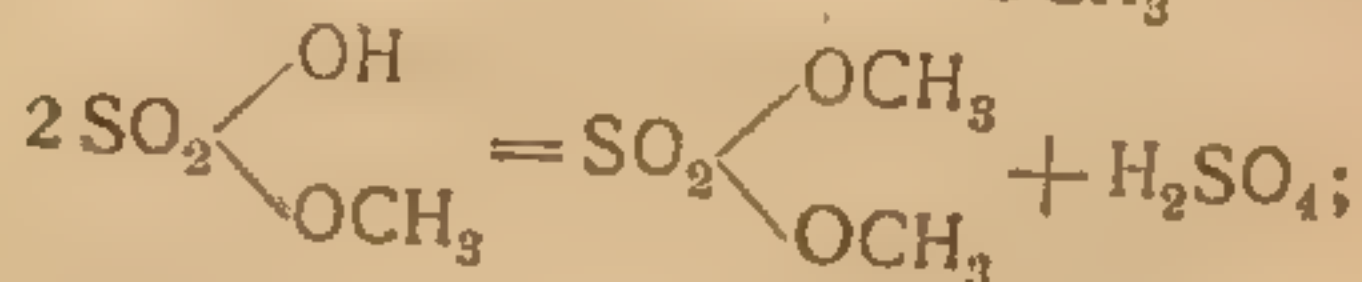
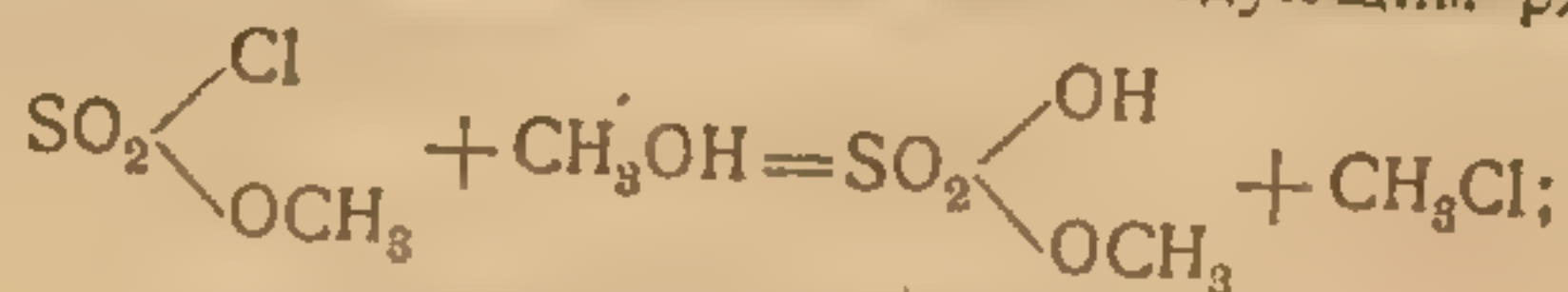
Вода действует на метилхлорсульфат в трех различных направлениях, выражаемых следующими уравнениями:



Реакция (1) является главной при большом количестве воды. Реакция (2) является главной при уменьшении количества воды. Реакция (3) имеет независимый характер и протекает в широких пределах изменения количества воды.

Водный раствор едкого калия действует на метилхлорсульфат аналогично воде.

Метиловый и этиловый спирты энергично реагируют с метилхлорсульфатом с выделением значительного количества тепла. Идущий при этом сложный процесс может быть выражен в основном следующим рядом уравнений:



Метилхлорсульфат разлагается хлористым кальцием. Поэтому последний не может быть применен для его сушки.

Метилхлорсульфат не действует на железо, медь и латунь — ни на холоду, ни при нагревании.

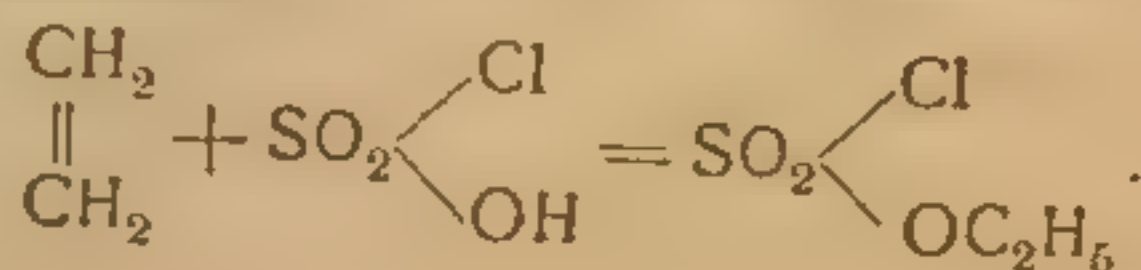
Свинец и олово растворяются в метилхлорсульфате.

Что касается действия дымообразователей на метилхлорсульфат, то на него действует очень быстро чегыреххлористый титан; хлористое олово и хлористый мышьяк действуют очень слабо.

#### ЭТИЛХЛОРСУЛЬФАТ $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ . Молекулярный вес 144,5.

Этилхлорсульфат — этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты — применялся одно время в минувшую войну французами для наполнения химических мин.

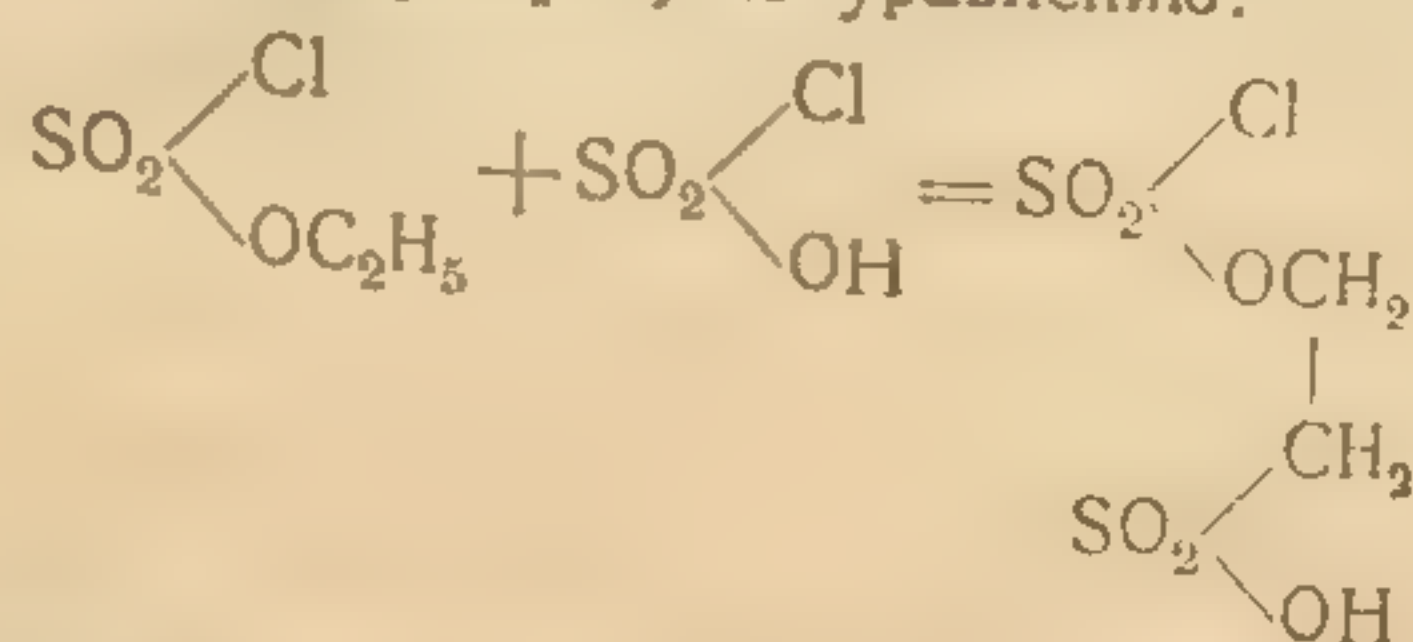
Этилхлорсульфат получается действием этилена на хлорсульфоновую кислоту (490—492) по уравнению:



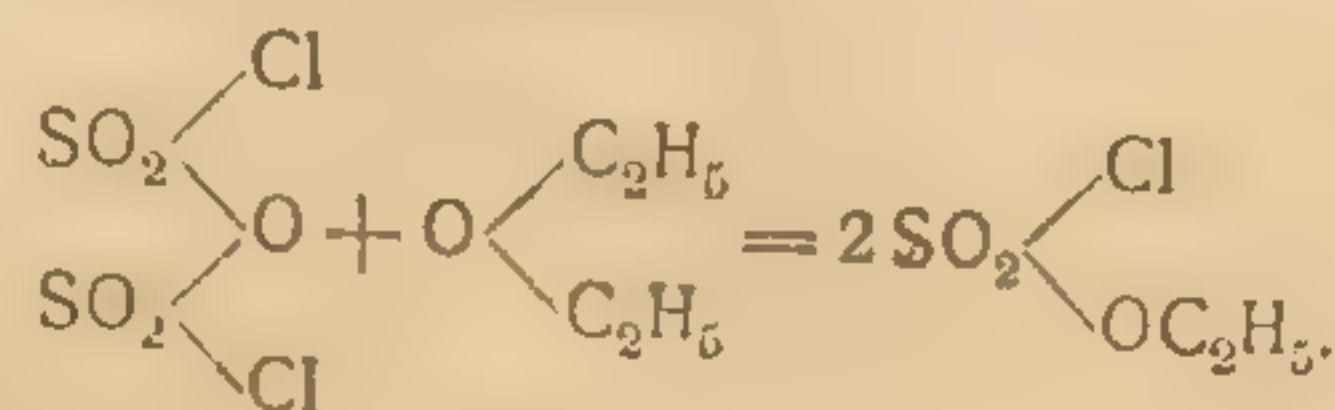


Реакция проводится на холоду.

Наряду с этилхлорсульфатом образуется некоторое количество хлоргидрина этионовой кислоты как результат последующего действия хлорсульфоновой кислоты на этилхлорсульфат, по уравнению:



Этилхлорсульфат образуется также действием хлористого пиросульфурла на диэтиловый эфир, по уравнению:



Реакция проводится при 15—20°.

Наконец, этилхлорсульфат может быть получен действием хлорсульфоновой кислоты на безводный этиловый спирт (493):



Этилхлорсульфат — бесцветная жидкость с т. к. 151—154°/760 мм с разложением и 93—95°/100 мм — без разложения. Уд. вес при 0° — 1,379.

Вода действует на этилхлорсульфат значительно медленнее, чем на метилхлорсульфат.

На железо и сталь этилхлорсульфат не действует, на медь действует слабо, на свинец — сильно, на олово — очень сильно.

TiCl<sub>4</sub> действует на этилхлорсульфат сильно, SnCl<sub>4</sub> не действует.

Известен также β-хлорэтилхлорсульфат, получаемой действием хлористого сульфурла на хлоргидрин гликоля (494), по реакции



## ГЛАВА V.

### Пятая группа отравляющих веществ.

#### § 46. Нитросоединения.

Нитрогруппа, будучи введена в молекулу органического соединения, всегда увеличивает токсические свойства этого соединения; в алифатических соединениях это проявляется более резко, чем в ароматических.

Так уже нитроэтилен (I), равно как и его гомологи общей формулы (II), обладают весьма сильными лакриматорными свойствами.



Неустойчивость этих соединений помешала, однако, применить их в качестве боевых О. В.

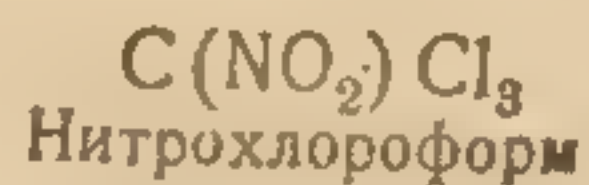


Токсичность указанных соединений, конечно, увеличивается благодаря присутствию в них двойной связи, но и такие соединения, как нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  и нитроэтан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  также достаточно токсичны.

Токсичность нитросоединений возрастает в присутствии галоида, что и сказалось на таком соединении, как хлорпикрин, который по совокупности всех своих свойств был признан наиболее пригодным в качестве боевого О. В.

### ХЛОРПИКРИН $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$ . Молекулярный вес 164.

По своему химическому строению хлорпикрин представляет собой нитрохлороформ или трихлорнитрометан.



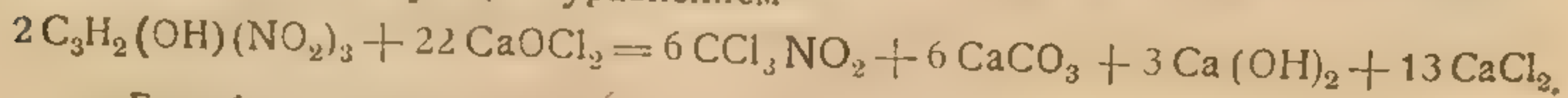
### Способы получения.

Впервые хлорпикрин был получен в 1818 г. Стенгаузом (495) действием хлорной извести на пикриновую кислоту. Затем эта реакция была повторена Гофманом (496) и Гарднером и Фоксом (497). Трэмбэлл заменил пикриновую кислоту в указанной реакции щелочным пикратом (498). Целый ряд авторов получали хлорпикрин другими способами — действием азотной кислоты и поваренной соли на этиловый спирт (499), нитрацией хлороформа (500, 501), действием азотной кислоты на хлорал и при кипячении смеси серной кислоты и метилового спирта со смесью селитры и поваренной соли (502), действием царской водки на ряд органических соединений (503).

Наконец, хлорпикрин был получен хлорированием нитропроизводных фенолов и нафтолов (504, 505) и действием жавелевой воды на нитрофенолы в солянокислом растворе (506).

Промышленное осуществление нашел способ получения хлорпикрина действием хлорной извести или хлора на пикриновую кислоту или пикраты и отчасти способ получения действием царской водки на ацетон.

Механизм реакции между хлорной известью и пикриновой кислотой совершенно не изучен. Для технических расчетов исходных материалов пользуются обычно следующим уравнением



Если бы хлорная известь соответствовала вышеуказанной формуле, то на один кг пикриновой кислоты потребовалось бы  $\frac{2792,24}{458} = 6,1$  кг хлорной извести, но если мы например имеем хлорную известь с содержанием около 34% активного хлора вместо 56%, которые требуются по вышеприведенной теоретической формуле, то потребное количество хлорной извести на 1 кг пикриновой кислоты будет  $\frac{56}{34} \times 6,1 = 10$  кг хлорной извести.

Метод получения хлорпикрина из пикриновой кислоты и хлорной извести заключается в следующем (507). Белильная известь смешивается в котле, снабженном змеевиками, с водою. После этого непрерывно прибавляется пикриновая кислота, при чем температура поддерживается около 30°. Хлорпикрин после этого отгоняется с водяным паром и отделяется от воды в сепараторе.

Слабой стороной этого метода является малая растворимость пикриновой кислоты в воде. Пикраты кальция и натрия растворимы в воде гораздо лучше и менее разъедают аппаратуру.

На этом основании был предложен следующий метод, по которому работали во время войны в Германии (507).

В аппарате, выложенном гончарными плитками, нагревают до 70° 200 кг воды, 285 кг пикриновой кислоты и 42 кг гашеной извести. Операция продолжается час, в течение которого смесь размешивается деревянной палкой. После растворения раствор разбавляют до 4000 л и охлаждают до 18—22°, после чего он подается в реактор.



В другом чану, также снабженном мешалкой, заготавливают смесь 2500 кг хлорной извести (33%-ой) и 7000 л воды. Эту смесь охлаждают до 6—9° и переводят в реактор.

Реактор представляет собою сосуд емкостью в 19000 л, выложенный изнутри плитками, закрытый освинцованной крышкой и снабженный освинцованной мешалкой.

К вышеуказанному раствору хлорной извести приливают раствор пикрата кальция. Температура подымается до 55—56°. Под конец реакции производится нагревание. Пары хлорпикрина вместе с парами воды конденсируются в приемнике, откуда хлорпикрин поступает в сепаратор, в котором его отделяют. Отделенный хлорпикрин подается в аппарат, снабженный мешалкой, где размешивается в течение 2 часов с концентрированным раствором хлористого кальция, взятым в объеме  $\frac{1}{3}$  объема хлорпикрина. Полученная смесь снова подается в сепаратор, где остается в течение 4 часов. Затем хлорпикрин отделяют, высушивают твердым хлористым кальцием, отфильтровывают и направляют в освинцованный сборник готового продукта.

Выход хлорпикрина составляет 515 кг, т. е. 84% теории.

Работа во время войны производилась на установке для синтетического индиго. Несколько иначе хлорпикрин готовил во время войны Эджвудский арсенал в САСШ (508).

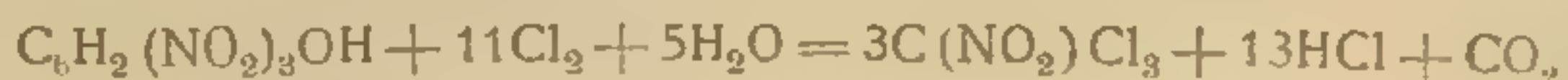
В смесителе емкостью 9000 л, снабженном рубашкой для подогрева или для охлаждения и помещенном в яме так, чтобы вещества могли выгружаться из ящика с поверхности пола, заготавливают смесь из 1000 кг хлорной извести (10—15% избытка против теории) и 4500 л воды. Смесь перемешивается до консистенции густых сливок. В то же время в другом смесителе заготавливается смесь из 27—30 кг гашенной извести с 4500 л воды, к которой прибавляется еще 100 кг пикриновой кислоты. Обе смеси должны представлять собою достаточно тонкие суспензии, так как успех реакции зависит от достаточно тесного соприкосновения реагирующих компонентов.

Оба раствора накачивают одновременно в высокий вертикальный цилиндрический реактор (внешний вид таких реакторов изображен на рис. 103), соединенный с конденсатором. Смешение производится с таким расчетом, чтобы температура поднималась не очень быстро; в противном случае внезапное выделение больших объемов паров хлорпикрина и воды создает сильное вспенивание — пена заполняет реактор и холодильник. После смешения растворов смесь оставляют стоять в течение 2 часов; за этот период главная реакция заканчивается. Затем в реактор пускается снизу острый пар и при 85° начинается отгонка паров хлорпикрина и воды. Острый пар пропускается до тех пор, пока отгоняется хлорпикрин. Если выделение хлорпикрина и воды становится слишком быстрым, то образуется пена, которую можно сбить пуском пара сверху. Пары хлорпикрина и воды сгущаются в конденсаторе и полученная смесь подается в сепаратор, где хлорпикрин отделяется и идет в бак для хранения. Осушки хлорпикрина не производилось.

В Италии готовили одно время хлорпикрин по методу обработки щелочного раствора пикриновой кислоты свободным хлором аналогично лабораторному способу Ортона (504). О заводском осуществлении этого способа в литературе известно очень немного (505).

В раствор пикриновой кислоты в углекислой щелочи или едком натре пропускается хлор при температуре 0—5° и при хорошем размешивании. Хлорпикрин выпадает в виде густого масла и легко отделяется от находящегося над ним слоя хлористого натрия.

Реакция идет по уравнению:





и частично уклоняется в сторону уравнения:



Безусловный интерес представляет получение хлорпикрина из ароматических соединений более низких ступеней нитрации, чем пикриновая кислота, так как всякая излишняя затрата азотной кислоты во время войны представляется нежелательной.

Выше уже указывалось на возможность получения пикриновой кислоты из 7,2,4-динитрофенола при реакции его с хлором. Однако, выход хлорпикрина в этом случае даже в лабораторных опытах не превышает 50% (504).

Имеются также указания (506), что хлорпикрин является главным продуктом реакции



Рис. 103. Вид реакторов Эджевудского арсенала для производства хлорпикрина.

между гипохлоритом - натрия, р-нитрофенолом, 1, 2, 4-динитрофенолом, а также нитро-нафталами.

Однако, никаких указаний на осуществление в технике указанных методов в литературе не имеется.

Пикриновая кислота, необходимая для производства хлорпикрина, имеет большое самостоятельное значение в качестве взрывчатого вещества (мелинит), а также некоторое значение в качестве желтой краски для шерсти и шелка.

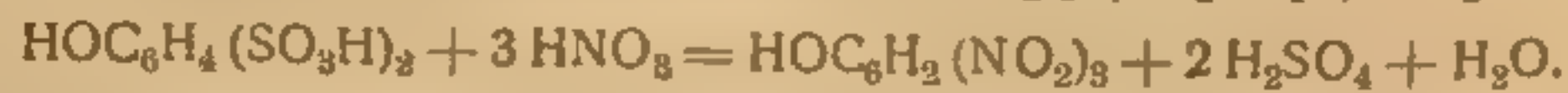
Пикриновая кислота готовится обычно нитрацией фенолсульфокислоты.

Процесс основан на следующих реакциях:

1. Сульфирование:



2. Нитрация:



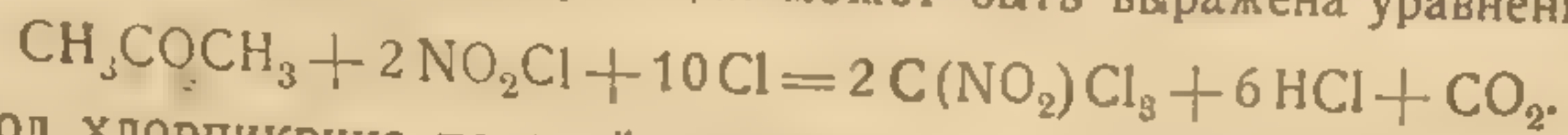
Существуют также способы получения пикриновой кислоты непосредственно из бензола нитрацией последнего в присутствии азотной кислоты ртути.

Пикриновая кислота — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 122.5°, растворимое в воде. При 15° 100 частей воды растворяют 1,16 ч. пикриновой кислоты при 100° — 5 ч.



Во Франции, во время войны, готовили хлорпикрин частично по принципиально иному методу, а именно — действием избытка царской водки на ацетон.

Происходящая при этом реакция может быть выражена уравнением:



Выход хлорпикрина по этой реакции — 85% от теории.

Однако, такой способ менее удобен и дороже предыдущего (509).

Согласно ОСТу 129 хлорпикрин сдают в железных бочках, запирающихся винтовыми пробками с резиновой прокладкой; емкость бочек не более 100 — 200 л. Свободный объем тары должен быть не менее 5%. Перед каждым наливом железные бочки должны испытываться гидравлически на давление в 4 атм. На каждой бочке должно быть написано название завода, название продукта, вес брутто и нетто и слова „обращаться с осторожностью“.

### Свойства хлорпикрина.

Физические свойства. Химически чистый хлорпикрин — бесцветная маслянистая жидкость с т. к. 112 — 113°, т. пл. = 69, 2.

Удельный вес хлорпикрина ( $d$ ) при различных температурах ( $t^\circ$ ).

| $t$ | 0      | 10     | 10     | 30     | 40     | 50     | 60     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $d$ | 1,6930 | 1,6755 | 1,6579 | 1,6400 | 1,6219 | 1,6037 | 1,5853 |

Технический продукт с содержанием хлорпикрина не менее 96% должен, согласно ОСТу 129, перегоняться (в количестве не менее 98% по весу) в пределах 109,5 — 113°, иметь удельный вес при 20°, 1,654 — 1,663, содержать свободную кислотность ( $\text{HNO}_3$ ) не более 0,01% и не содержать капельно жидкой воды, отстоя и взвешенных частиц.

Коэффициент расширения хлорпикрина при 0° 0,00102, при 30° 0,00106, при 5° 0,00110.

Упругость паров хлорпикрина в мм ( $p$ ) при температурах ( $t$ ) (1,511):

| $t$ | 0     | 10    | 15    | 20    | 30    | 50    |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p$ | 5,77  | 10,5  | 13,9  | 18,3  | 30,8  | 79,0  |
| $t$ | 98    | 100   | 102   | 103   | 104   | 105   |
| $p$ | 502,1 | 532,0 | 564,4 | 587,6 | 583,0 | 597,0 |

Изменение упругости пара хлорпикрина с температурой выражается формулой (1):

$$\lg p = 8,2424 - \frac{2045,1}{273 + t}$$

и графически изображено на рис. 3.

Летучесть хлорпикрина см. табл. № 9, а персистентность см. табл. № 1.

Теплота испарения хлорпикрина при 89° 50,4 кал., при 105° 56,4 кал., при 112° — 59,0 кал.



Хлорпикрин практически не растворим в воде (512).

100 куб. см воды растворяют хлорпикрина в граммах:

|                  |        |
|------------------|--------|
| при 0° . . . . . | 0,2272 |
| » 25° . . . . .  | 0,1621 |
| » 75° . . . . .  | 0,1141 |

100 г хлорпикрина растворяют воды в граммах:

|                   |        |
|-------------------|--------|
| при 32° . . . . . | 0,1000 |
| » 36° . . . . .   | 0,1185 |
| » 50,8° . . . . . | 0,1853 |
| » 55° . . . . .   | 0,2265 |

Таким образом, с повышением температуры растворимость хлорпикрина в воде падает, а растворимость воды в хлорпикрине увеличивается.

Хлорпикрин хорошо растворим в этиловом спирте, при чем растворимость растет с увеличением крепости спирта (513).

Так, один объем 83,5% спирта при 11° растворяет 3,7 объема хлорпикрина, один объем 78% спирта при той же температуре — 1,3 объема хлорпикрина.

Один объем эфира при обычной температуре растворяет около 0,3 объема хлорпикрина.

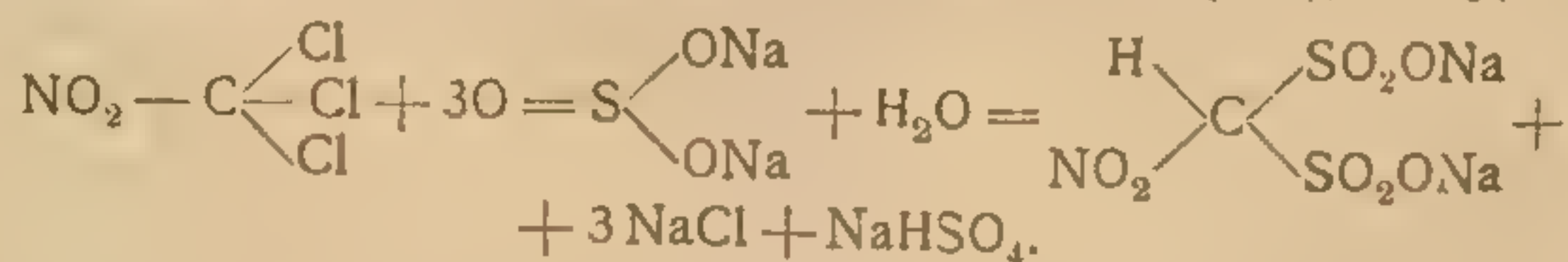
**Химические свойства.** Вода практически не разлагает хлорпикрина. При кипячении с водой в течение одного часа гидролизует всего лишь 0,21% взятого количества хлорпикрина (498).

Кислоты на хлорпикрин тоже не действуют. Лишь олеум с содержанием 20% серного ангидрида разлагает хлорпикрин с образованием фосгена и нитрозилосерной кислоты (514).

Щелочи в водном растворе на хлорпикрин также не действуют; при действии на хлорпикрин спиртовых щелочей происходит частичное разложение хлорпикрина с выделением хлористых, азотистокислых и азотнокислых солей. Те же продукты образуются при действии на хлорпикрин аммиака.

Спиртовые растворы аммиака при 100° и под давлением дают с хлорпикрином гуанидин.

Спиртовой раствор сернистокислого натрия разлагает хлорпикрин с образованием нагневой соли нитрометандисульфокислоты (515), по уравнению:



Реакция идет уже на холоду. При нагревании до 180° в течение нескольких часов и при избытке сернистокислого натрия реакция идет дальше, нитро-группа отщепляется и конечным продуктом реакции является натриевая соль метантрисульфокислоты



Алкоголяты также разлагают хлорпикрин с образованием эфиров ортоугольной кислоты (516), например, по уравнению:

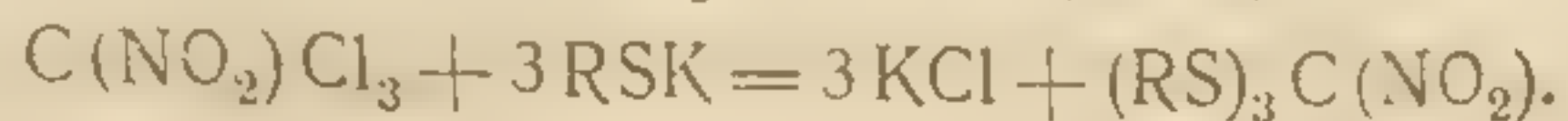


Цианистый калий в водно-спиртовом растворе энергично реагирует с хлорпикрином, вызывая распад его и образование ряда солей —  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{COOK})_2$ , а также хлористого циана  $\text{CNCl}$  и ряда других продуктов (517).

Меркаптаны вступают в реакцию с хлорпикрином очень медленно. Соли же их, особенно калиевые, реагируют в спиртовом растворе с хлорпикрином уже



на холоду, вызывая полное разрушение хлорпикрина с выделением хлористого калия и образованием сложных продуктов конденсации:



Продукты конденсации могут претерпевать дальнейшие изменения (518, 519).

Водород в момент образования восстанавливает хлорпикрин в метиламин, по уравнению:



При конденсации хлорпикрина с ароматическими аминами образуются краски трифенилметанового ряда.

Хлорпикрин обладает окисляющими свойствами и выделяет иод из спиртового раствора иодистого калия.

При перегреве паров хлорпикрина или нагревании хлорпикрина с металлическим калием или натрием происходит взрыв.

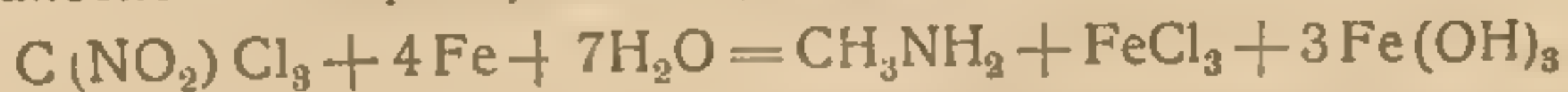
При пропускании паров хлорпикрина через нагретую трубку, он разлагается с выделением фосгена и хлористого нитрозила (497) по уравнению:



Возможно, что эта реакция частично происходит и при разрыве снарядов, содержащих хлорпикрин. Эта реакция происходит, хотя и в незначительной степени, на рассеянном свету, сильнее на солнечном, чем и объясняется пожелтение первоначально бесцветного хлорпикрина.

Чистый и сухой хлорпикрин не действует на железо, свинец, олово и латунь.

Влажным хлорпикрином железо медленно разрушается, при чем сам хлорпикрин подвергается изменению. Возможно, что при этом происходит частичное восстановление хлорпикрина по реакции:



Следует иметь в виду, что на свету хлорпикрин действует почти на все металлы, что объясняется действием на металлы продуктов разложения хлорпикрина (520).

#### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРПИКРИНА.

Хлорпикрин обладает раздражающим действием на слизистые оболочки, а равно также удушающим действием и отравляющим.

Раздражающая концентрация хлорпикрина 20—100 мг/куб. м; удушающее и общее ядовитое действие проявляется лишь в концентрациях выше 100 мг/куб. м. Воздействие хлорпикрина даже в небольших концентрациях вызывает рвоту. Смертельная концентрация хлорпикрина довольно значительна 1 г/куб. м и выше.

Хлорпикрин применялся в минувшую войну в архимснарядах и химических минах в смеси с дымособразователями. В равной мере он применялся в смесях с другими. О. В. почти всеми воюющими государствами.

За время войны Германия произвела 6.000 тонн хлорпикрина, Франция 500 тонн.

#### МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРПИКРИНА.

Хлорпикрин имеет широкое мирное применение, как средство борьбы с вредителями хлебного зерна, а также для различных видов дезинсекции.

В последнее время хлорпикрин предлагается (521) для обеззараживания воды.

Необходимо отметить аналог хлорпикрина — бромпикрин  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}_3$  — т. пл. 10°, т. к. 127°—18 мм. Уд. вес при 18°—2,79.

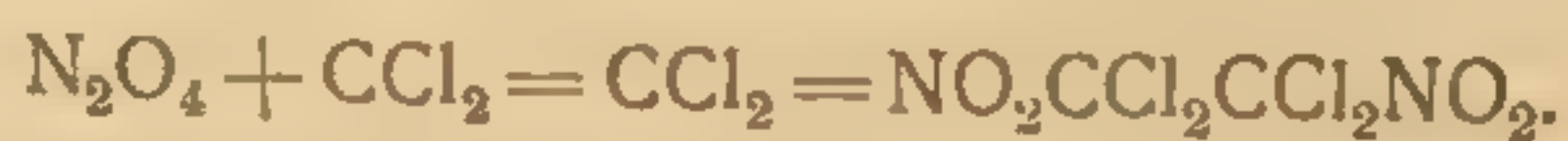


Получается аналогично хлорпикрину действием брома на раствор пикриновой кислоты и соды в воде (522).

При хранении бромпикрин постепенно разлагается, выделяя свободный бром.

Следует отметить также тетрахлординитроэтан — кристаллы т. пл. 142—145° с разложением.

Вещество это получается действием абсолютно сухого азотноватого ангидрида на тетрахлорэтилен (523) по уравнению:

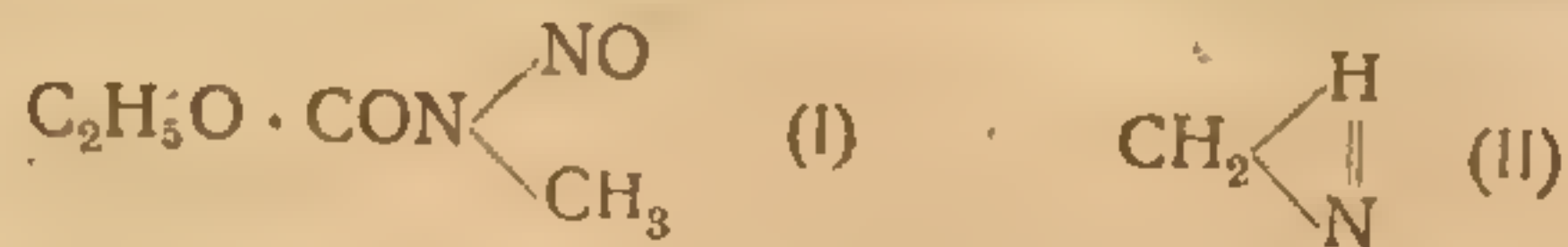


Тетрахлординитроэтан значительно более токсичен, чем хлорпикрин и во много раз превосходит его по слезоточивым свойствам.

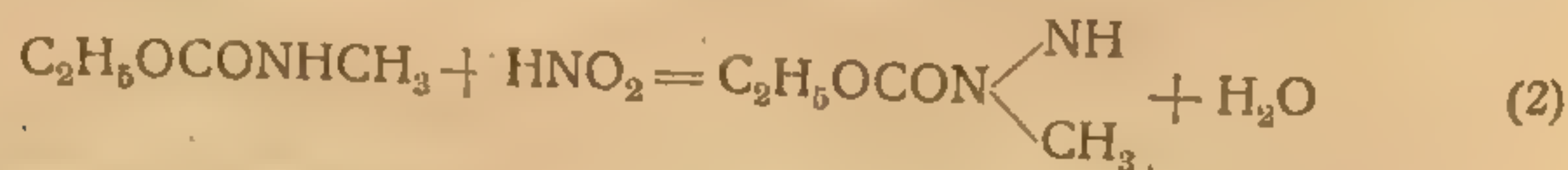
Однако применению этого вещества в качестве боевого О. В. препятствует сложность его получения.

Не только нитро-, но и многие нитрозо-соединения  $\text{RNO}$ , нитриты (эфиры азотистой кислоты)  $\text{RONO}$ , нитраты (эфиры азотной кислоты)  $\text{RONO}_2$  и диазо-соединения (содержащие группу  $-\text{N}=\text{N}-$ ) обладают заметной токсичностью.

В литературе имеется указание, что немцы одно время применяли (или предполагали применять) нитрозо-метил-этил-уретан (I) и дизометан (II) (524):



Эти соединения действуют на кожу, дыхательные пути и органы зрения. Нитрозо-метил-этил уретан получается на основе следующих реакций:

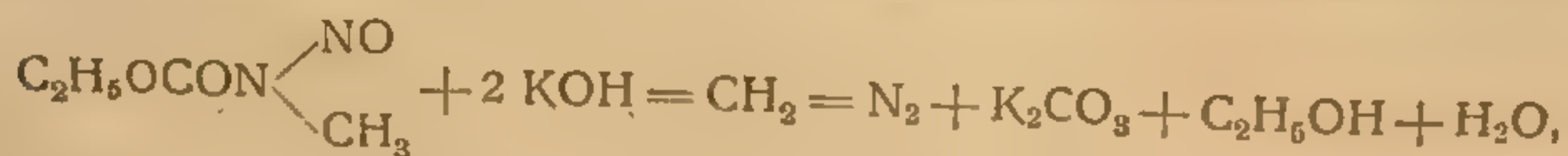


Первая стадия (1) заключается в действии этилового эфира хлормуравьиной кислоты на метиламин, при чем образуется метилэтилуретан (525—527).

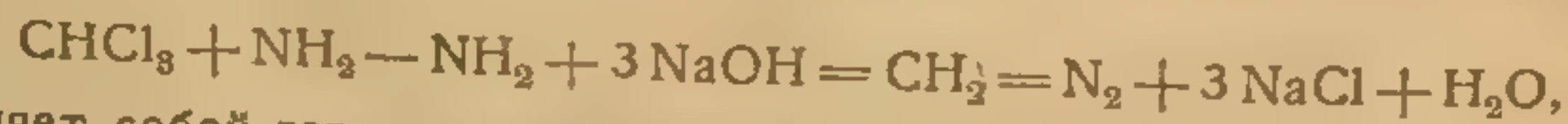
Вторая стадия (2) заключается в действии на метилэтилуретан азотистой кислотой, при чем образуется нитрозометилэтилуретан (528).

Этот нитрозоуретан — жидкость с т. к. 67° 14 мм и уд. вес. 1,14 при 19°.

Диазометан, получающийся действием щелочи на нитрозоуретан (525—529) по реакции:



или непосредственно при действии гидразина на хлороформ в присутствии щелочи (530) по реакции:



представляет собой газ, легко сгущающийся в жидкость.

Т. к. — 24°, плотность — 1,45.

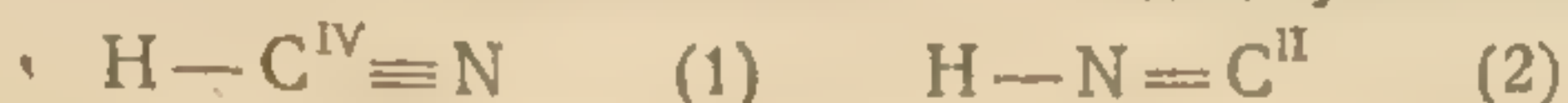
Однако, диазометан, вследствие своей неустойчивости, вряд ли может быть применен в качестве боевого О. В.



# § 47. Цианистые соединения (531, 607).

СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА HCN. Молекулярный вес — 27.

Синильная кислота возможна была бы в виде двух изомеров:



Первому из них (1) отвечают нитрилы, второму (2) — изонитрилы.

Вопрос о действительном строении синильной кислоты является невыясненным. В науке есть сторонники одного и другого строения и, наконец — полагающие, что синильная кислота представляет собою смесь двух указанных форм, способных превращаться одна в другую.

Сторонники нормального строения (1) обосновывают свою точку зрения тем, что синильная кислота получается при помощи реакций, общих для всех нитрилов (сухая перегонка муравьинокислого аммония, из формальдоксима ( $\text{CH}_2=\text{NOH}$ ) с пятиокисью фосфора и т. д.).

Сторонники изостроения (2) обосновывают свою точку зрения способностью синильной кислоты к реакциям присоединения, а в равной мере физико-химическими измерениями, произведенными над синильной кислотой (теплота сгорания и т. д.).

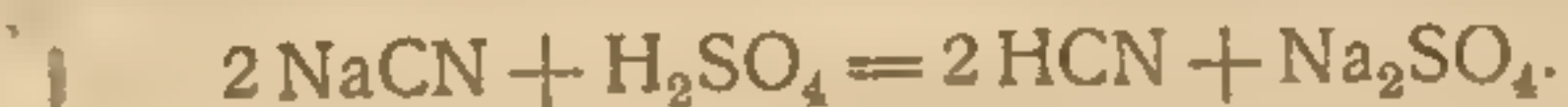
Наконец, сторонники третьей точки зрения основывают ее на измерении теплоемкости газообразной синильной кислоты, а также и на том, что синильная кислота в ряде синтезов дает на ряду с нитрилами также изонитрилы.

Соответственно последней точке зрения синильная кислота при обычной температуре содержит изоформу в весьма незначительном количестве, которое возрастает с повышением температуры.

## Способы получения синильной кислоты.

Для получения синильной кислоты существует большое количество разнообразных методов.

Одним из главных методов получения является действие разбавленных кислот на соли синильной кислоты, отвечающие щелочным металлам (532—537):



По этому способу действуют смесью 1 ч. концентрированной серной кислоты и 1 ч. воды на высокопроцентный кусковой цианистый натрий или калий.

Разложение цианистой щелочи может производиться также водной суспензией  $\text{NaHCO}_3$  при температуре  $50^\circ$  (538).

Цианистый калий представляет собою бесцветную соль с уд. весом 1,52 и темпер. пл.  $634,5^\circ$ , легко растворимую в воде и расплывающуюся от влаги воздуха.

Цианистый натрий по своим свойствам близок к цианистому калию — темпер. пл.  $563,7^\circ$ .

Соли эти применяются в технике для извлечения золота из руд и в гальванопластике.

Вместо цианистых щелочей выгодно пользоваться железисто-синеродистым калием (желтой кровяной солью), подвергая его по прежнему действию разбавленной серной кислоты (4 ч. концентрированной серной кислоты на 1 ч. воды) (539):

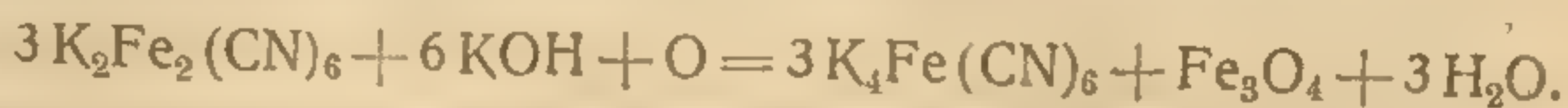


Реакция желтой кровяной солью приводит к получению лишь половины того количества синильной кислоты, которое должно было бы отвечать использованию всего наличного радикала циана. Половина последнего остается в виде синеватого нерастворимого осадка, так называемой эверитовой соли —  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ .

Для использования этого побочного продукта на получение синильной кислоты можно подвергнуть его кипячению с раствором едкого натра, при чем снова образуется железисто-синеродистая соль.

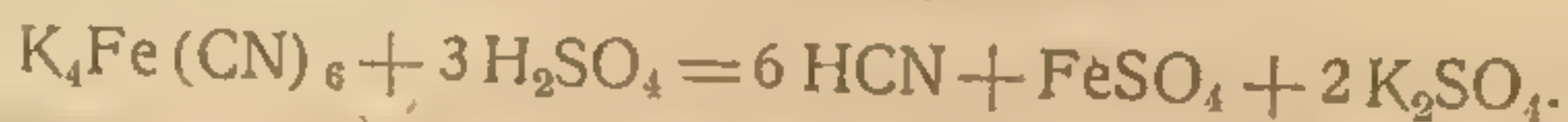


Однако, это превращение протекает лучше, если, отделив эверитовую соль от сульфатного раствора, нейтрализовать ее содой, а затем нагревать с 5% избытка едкого калия при одновременном продувании воздуха (540, 541). Реакция выразится следующим уравнением:



Можно впрочем и непосредственно выделить из желтой соли весь цианистый радикал в виде синильной кислоты, если в реакции желтой соли с серной кислотой добавить полухлористой меди, которая в этом случае играет, повидимому, роль катализатора (542).

В этом случае реакция протекает по уравнению:



Железистосинеродистый калий получается в технике из животных отбросов (рог, копыта, бычья кровь и т. п.) путем сплавления их с поташом в присутствии железных опилок. Остывший сплав измельчают и выщелачивают водой. В раствор переходит железистосинеродистый калий, который очищается кристаллизацией.

Способ дает плохой выход и требует больших расходов на сырье и топливо. На 1 тонну продукта расходуется около 10 тонн животных отбросов и 1,5 тонны поташа.

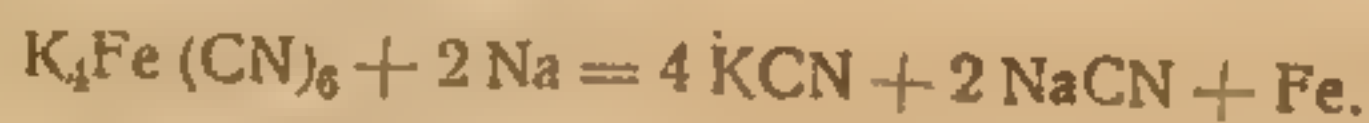
Поэтому за границей находят в настоящее время более удобным получать железистосинеродистый калий из газоочистительной массы (водная окись железа), предназначенной для очистки светильного газа. Исползованная очистительная масса содержит 5—7% циана в виде Берлинской лазури и отчасти в виде роданистого аммония.

Для выделения железистосинеродистого калия поступают следующим образом (543).

Так как выделение циана из массы значительно затрудняется присутствием сегы, то сначала массу выщелачивают водой и из раствора выделяют роданистый аммоний. Если не удастся отделить его дробной кристаллизацией от сернокислого аммония, то раствор кипятят с известковым молоком, улавливают выделяющийся аммиачный газ, отфильтровывают гипс и, прибавив сернокислого аммония, переводят находящийся в растворе роданистый кальций в роданистый аммоний или же осаждают родан в виде роданистой меди.

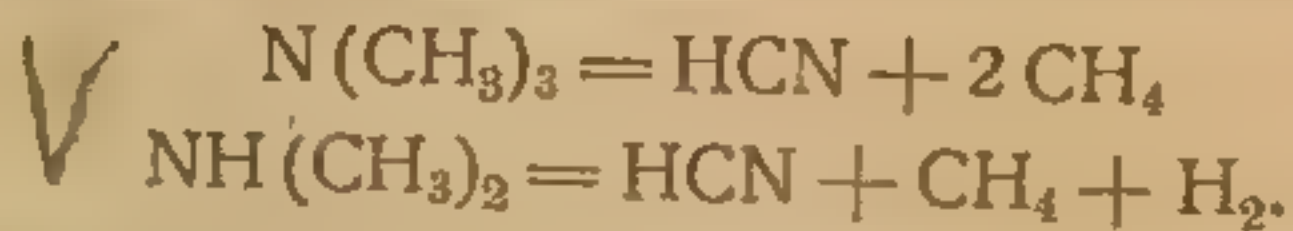
После этого массу по способу Кунгейма смешивают с гашеной известью и нагревают (при чем выделяется еще несколько  $NH_3$ ) для перевода синеродистых соединений железа в растворимый железистосинеродистый кальций. Прибавив к полученному раствору хлористый калий, осаждают в виде мелких кристаллов очень трудно растворимую чистую железистосинеродистую двойную соль калия и кальция  $K_2CaFe(CN)_6$  и затем при помощи вычисленного количества углекислого калия ее переводят в железистосинеродистый калий. Так как растворы его при кипячении несколько разлагаются, то выпаривание их всегда производится в вакууме. Освобожденные от циана остатки очистительной массы поступают на заводы серной кислоты, где содержащаяся в остатках сера используется сжиганием ее в особых печах.

Железистосинеродистый калий может быть переведен в цианистый калий с плавлением с металлическим натрием по реакции:



В районах производящих сахарную свеклу, имеет значение способ получения синильной кислоты сухой перегонкой патоочной барды (отбросов при получении сахара).

При сухой перегонке этой барды образуются метиламинские основания, не представляющие сами по себе для промышленности никакой ценности. Но уже издавна было известно (544), что при нагревании до высокой температуры метиламиновые основания способны разлагаться с выделением синильной кислоты:



Это легло в основу утилизации метиламиновых оснований для получения синильной кислоты (545).

Способ заключается в следующем (546—549).



В печи (см. рис. 104А) находится большое количество закрытых шамотных реторт, обогреваемых при помощи топки  $i$  и каналов  $k$ ,  $k_1$  и  $k_2$ . Топочные газы омывают сначала перегреватель  $f$ , находящийся между  $k$  и  $k_1$  (см. рис. 104Б) нагревают его до  $1000^\circ$ , а затем нагревают реторты до  $700-800^\circ$ . Паточная барда удельного веса  $40^\circ$  В загружается в реторты по  $180$  кг в каждую и в течение  $3-4$  часов происходит перегонка. Отходящие газы содержат пары

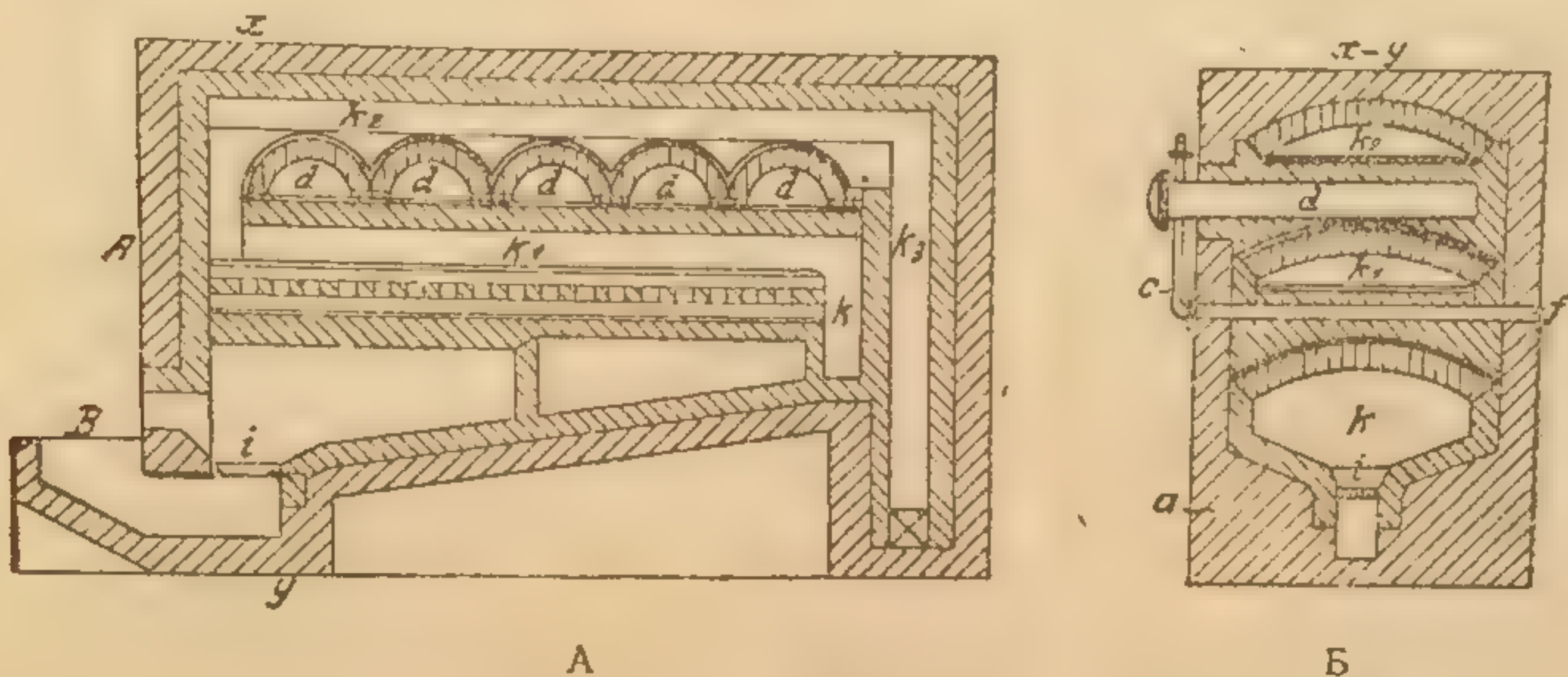


Рис. 104. Продольный и поперечный разрез печи для цианизирования метиламиновых оснований.

воды,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , тяжелые углеводороды, азот, аммиак, метиламиновые основания и смолу. Они выходят по трубам с клапанными затворами в широкий лежащий над печью приемник, отдают свою смолу и поступают через  $c$  в перегреватель  $f$  (см. рис. 105), который газы покидают у  $c_1$ . В перегревателе отлагается уголь и амины переходят в синильную кислоту. Перегретые газы состоят обычно из  $7\%$   $\text{HCN}$ ,  $7\%$   $\text{NH}_3$ ,  $8\%$  углеводородов, главным образом метана,  $12\%$   $\text{H}_2$ ,  $18\%$   $\text{CO}$ ,  $24\%$   $\text{CO}_2$ ,  $24\%$   $\text{N}$ . Их охлаждают, освобождают от аммиака промывкой  $20\%$ -ной серной кислотой, а затем пропускают в концентрированный раствор едкого калия или натрия для поглощения синильной кислоты. Насыщенный раствор содержит  $40-50\%$  цианистой щелочи и выпаривается в вакууме до кристаллизации.

В последнее время пользуются перегревателями иной системы (550), независимыми от ретортной печи (см. рис. 106). Обогрев производится генераторным газом, подаваемым из  $A$ . Газы проходят через  $B$  в  $C$  и здесь сжигаются, выходя наружу через  $D$  у  $E$ . Когда необходимая температура достигнута, выключают генератор и ретортные газы впускают у  $F$ . Они проходят путь  $DCB$  и выходят у  $G$ .

Необходимо также указать на способы, основанные на накаливании смеси угля и соды в атмосфере азота (551, 552):

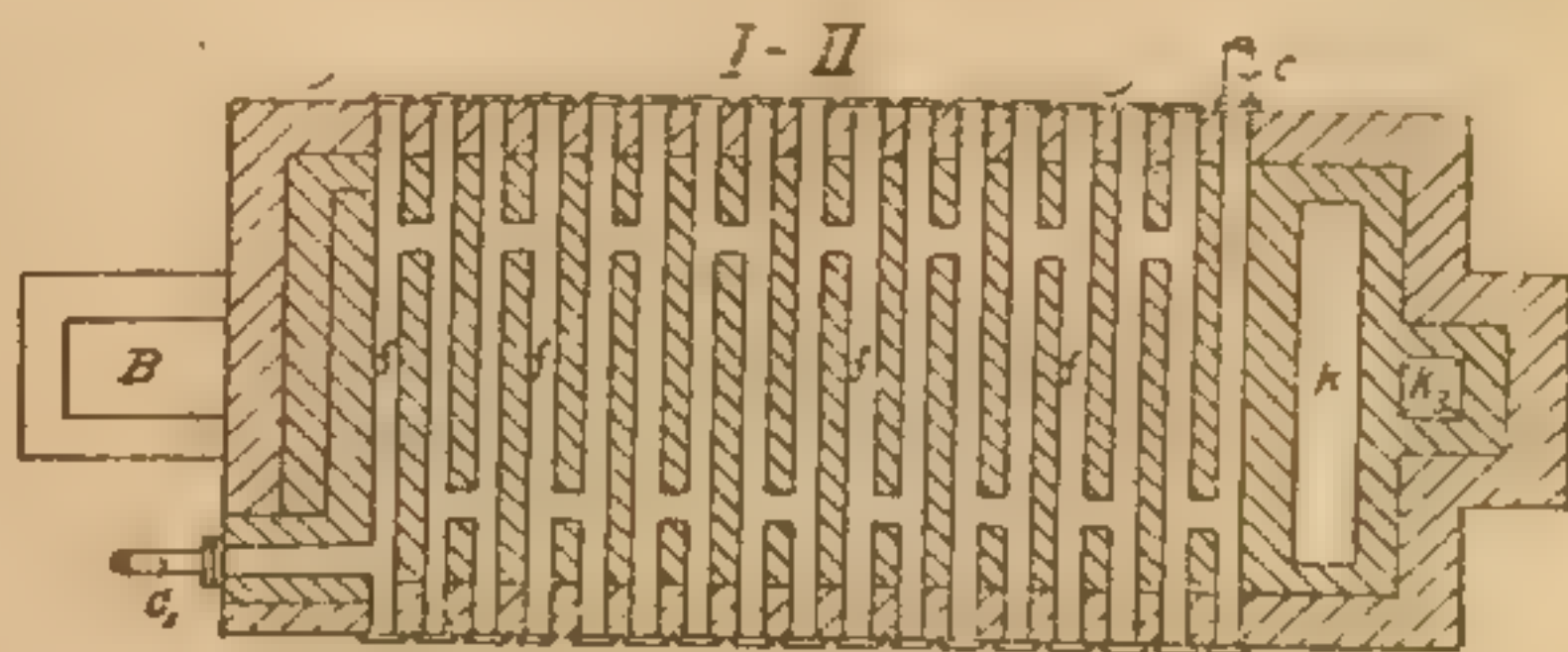
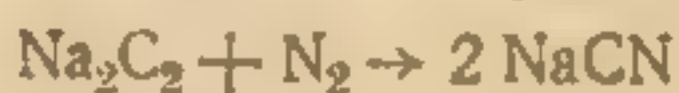
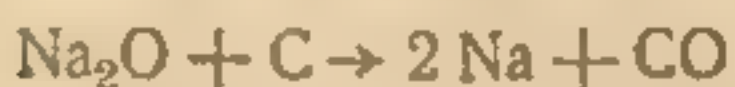


Рис. 105. Разрез канальной системы печи для цианизирования.



Механизм этого процесса может быть выражен следующим рядом уравнений (552, 553):



В технике процесс осуществляется следующим образом.

Измельченная смесь соды, кокса и железа брикетируется и загружается в вертикальные нагреваемые снаружи реторты, в которых и подвергается действию азота при 900°. Превращение находится в прямой зависимости от степени измельчения частей смеси, а также от чистоты кокса. При содержании в коксе уже 10% золы результаты процесса получаются плохие.

Из полученного сырого цианистого натра выделяется синильная кислота путем обработки углекислотой. Регенерируемая сода вновь поступает в производство.

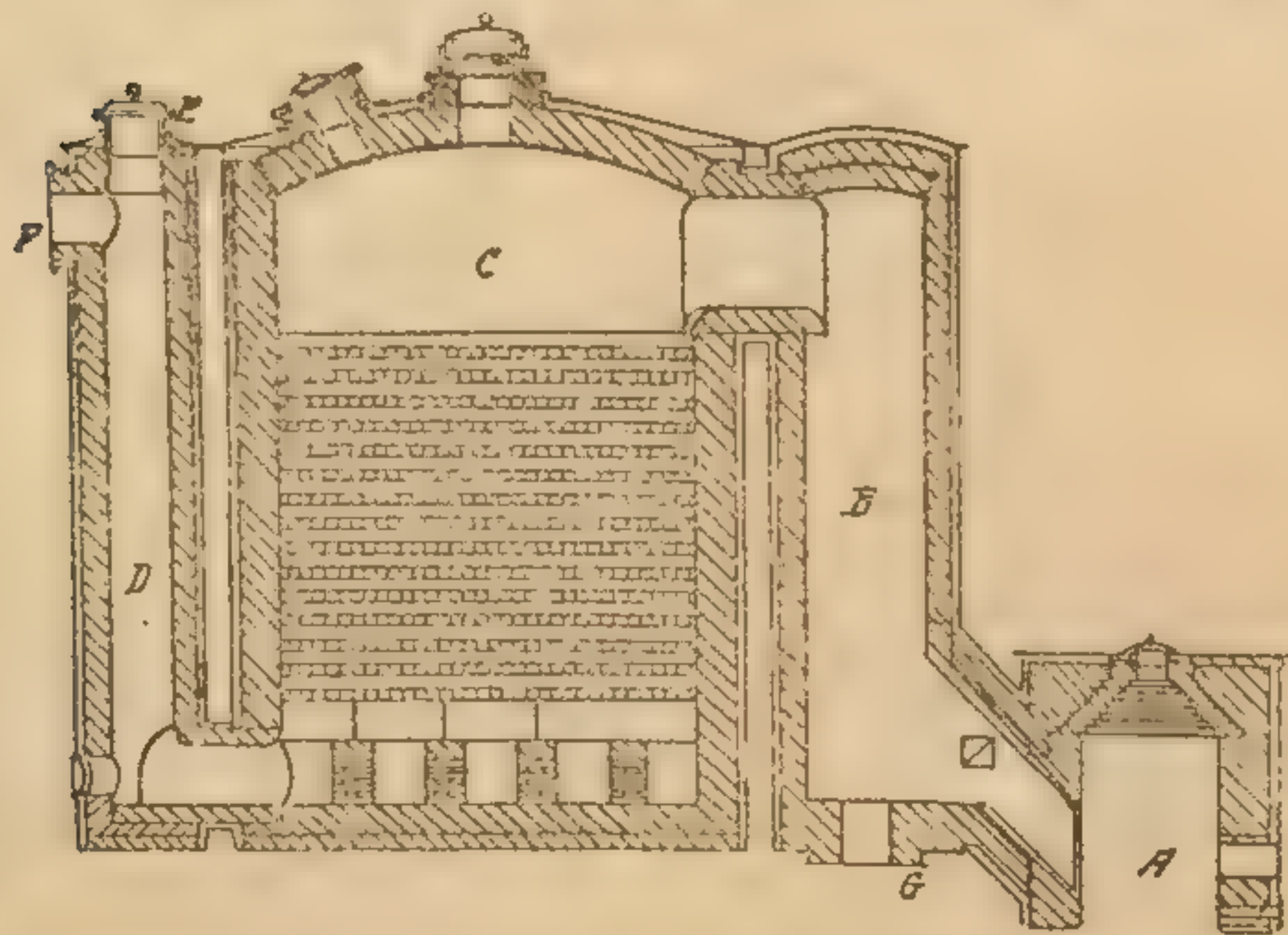
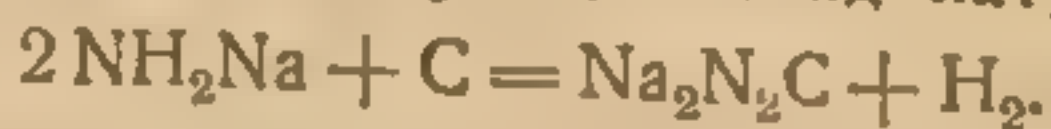


Рис. 106. Новый тип перегревателя.

Полученный натрий нагревается нагреванием с углем, образуя цианамид натрия



При дальнейшем нагревании с углем образуется цианистый натрий:

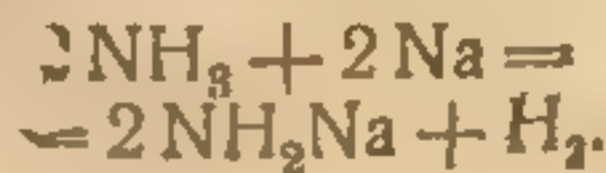


Процесс проводится в специальной печи, обогревающей реторту, изображенную на рис. 107 в трех разрезах.

Реторта сделана из чугуна и имеет ряд перегородок *c*, опущенных в расплавленный металлический натрий. Перегородки расположены таким образом (см. рис. 107), что вводимый с одной стороны реторты газ на своем пути к другому концу ее должен проделать зигзагообразный путь над поверхностью жидкости. На дне реторты находятся стены *g*, *g*<sub>1</sub> и *h*, предназначенные для регулирования уровня жидкости. Реторту нагревают до 300—400° и наполняют ее через *n* сухим аммиаком, выходящим из реторты у *f*. Затем из *d* наполняют реторту расплавленным металлическим натрием до тех пор, пока он не начинает вытекать через *s*, и продолжают пропускать аммиак до тех пор, пока не будет достигнуто соотношение  $\text{NH}_3:\text{Na} = 17:23$ . Образующийся натрий-амид опускается на дно реторты, течет через дыры в перегородке *g*

В связи с развитием промышленности синтетического аммиака в последнее время получают заметное распространение способы получения синильной кислоты, основанные на утилизации аммиака.

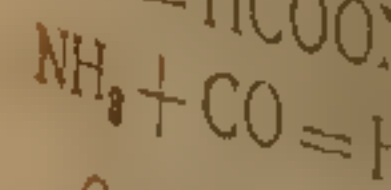
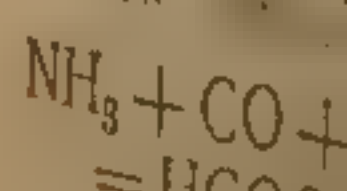
В процессе Кастнера (554—556) исходят из аммиака и металлического натрия, которые, взаимодействуя, дают натрий-амид:



Последний разла-

к и вкл вкл  
регулируем  
натрий-амид  
эта загрузка  
при помощи  
натрий поклад  
В других  
ных процессах  
аммиака и ок  
Вопросу посвя  
литература, п  
патентная (557)  
такого рода пр  
вестно очень не

По одному  
тодов (558) проп  
аммиака, окись  
водяного пара  
туре 80—150°  
или животным у  
кусочками обыкн  
зы. При этом  
муравьинокислый  
формамид:



Образовани  
дукты пропуска  
ад дегидратиру  
затором при 210°  
образуется синиль  
 $\text{HCOONH}_2 = \text{HCONH}_2$   
 $\text{HCONH}_2 = \text{HCN}$

Метод этот  
тельно лучше  
если применяется

По другому  
пускают смесь  
рода и аммиака  
затра и, при че  
цианистый амм  
 $\text{NH}_3 + \text{CO} = \text{HCONH}_2$

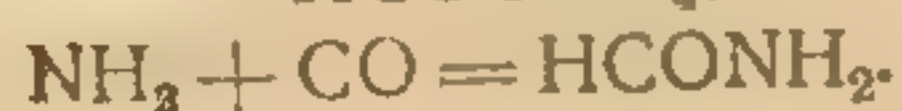
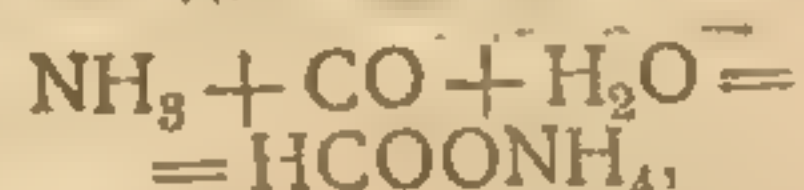
Таких ката  
патентной литер  
ождения ред  
60°, карбиды  
рожа и амми  
как в см



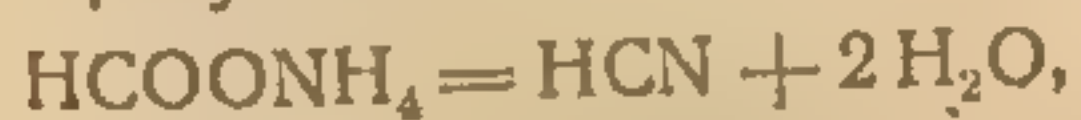
к *h* и выливается через *h* по трубе *j*, где покидает реторту; *e* — служит для регулирования притока натрия, *k* — для опорожнения реторты. Из реторты натрий-амид течет по трубе *d* в особую вертикальную печь (см. рис. 108). Печь эта загружена углем через отверстие *c* и нагревается до красного каления при помощи топки *b*. Выделяющийся водород удаляется через *f*. Цианистый натрий покидает печь у *e*.

В других многочисленных процессах исходят из аммиака и окиси углерода. Вспросу посвящена обширная литература, главным образом патентная (557), но о технике такого рода процессов известно очень немного.

По одному из таких методов (558) пропускают смесь аммиака, окись углерода и водяного пара при температуре 80—150° над древесным или животным углем или над кусочками обыкновенной пем-ы. При этом образуется муравьинокислый аммоний и формамид:

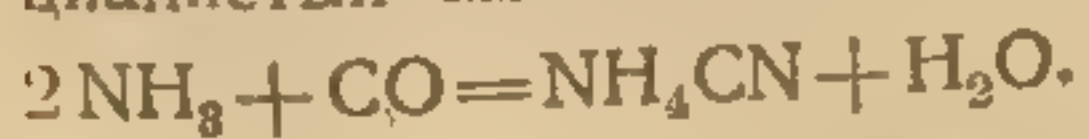


Образовавшиеся продукты пропускают еще раз над дегидратирующим катализатором при 210°, при чем образуется синильная кислота:



Метод этот дает значительно лучшие результаты, если применяется давление.

По другому методу пропускают смесь окиси углерода и аммиака над катализаторами, при чем образуется цианистый аммоний:



Таких катализаторов в патентной литературе предлагается очень много: глинозем при 450—550°, соединения редких земель (дидимия, лантана, церия) при температуре 500—600°, карбиды кремния, титана и циркония.

Надо заметить, что метод получения синильной кислоты из окиси углерода и аммиака имеет большие преимущества перед всеми другими методами как в смысле дешевизны, так и в смысле возможности комбинирования такого

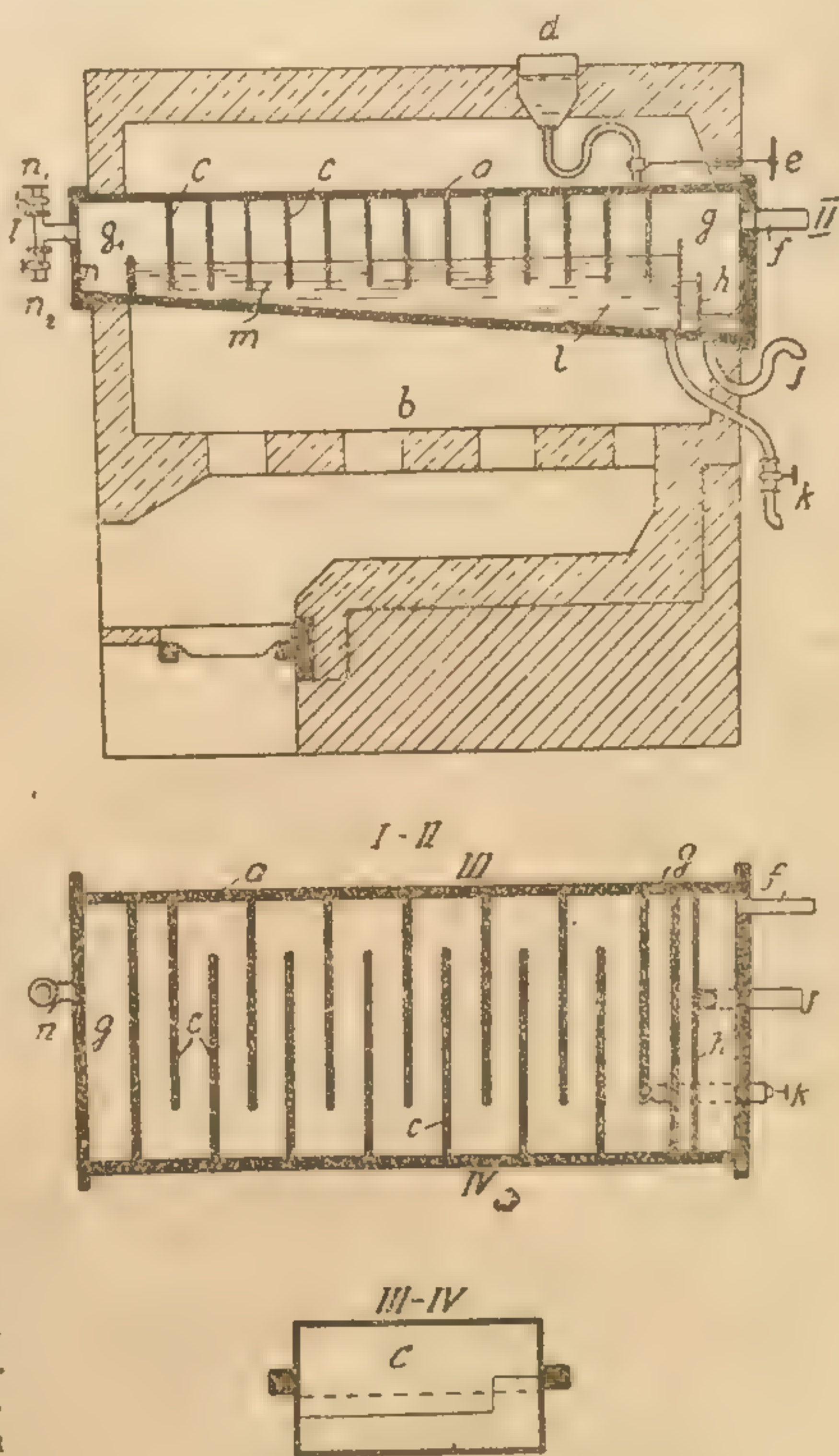


Рис. 107. Натрийамидная печь по Кастнеру



производства с другими производствами военного значения, как это видно из схемы, изображенной на рис. 109.

Следует отметить также, что образование цианистых соединений внутри доменной печи является сейчас окончательно доказанным.

Для получения цианистых соединений этим путем часть доменных газов, например, 10%, должна выпускаться из доменной печи на подходящем уровне.

В литературе указывается, что это может быть осуществлено без какого-либо расстройства или нарушения правильности хода домы (559).

### Свойства синильной кислоты.

**Физические свойства.** Безводная синильная кислота при обычной температуре представляет собою бесцветную легкоподвижную жидкость с т. т.  $25,65^{\circ}$  (т. пл. минус  $14,86^{\circ}$ ), обладающую уд. весом при  $7^{\circ}$ —0,70583, а при  $18^{\circ}$ —0,6969.

Водная синильная кислота имеет значительно больший удельный вес.

Ниже приводится таблица удельных весов синильной кислоты с различным содержанием воды.

ТАБЛИЦА 39.

Удельные веса синильной кислоты с различным содержанием воды.

| % HCN    | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>d</i> | 0,9988 | 0,9979 | 0,9958 | 0,9940 | 0,9919 | 0,9895 |
| % HCN    | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
| <i>d</i> | 0,9869 | 0,9840 | 0,9811 | 0,9781 | 0,9749 | 0,9716 |
| % HCN    | 13     | 14     | 15     | 16     | 70     | 75     |
| <i>d</i> | 0,9681 | 0,9645 | 0,9608 | 0,9570 | 0,8177 | 0,8063 |
| % HCN    | 80     | 85     | 90     | 94     | 96     |        |
| <i>d</i> | 0,7909 | 0,7730 | 0,7535 | 0,7408 | 0,7325 |        |

Летучесть при температуре кипения (вычисленная по температуре кипения)—1 100 000 мг/куб. м.

Синильная кислота смешивается с водой, алкоголем и эфиром во всех отношениях.

Теплота образования жидкой синильной кислоты—27 кал. или—1017 кал./кг. Таким образом синильная кислота сильно эндотермическое соединение.

Молекулярная теплота сгорания синильной кислоты 159,3 кал.

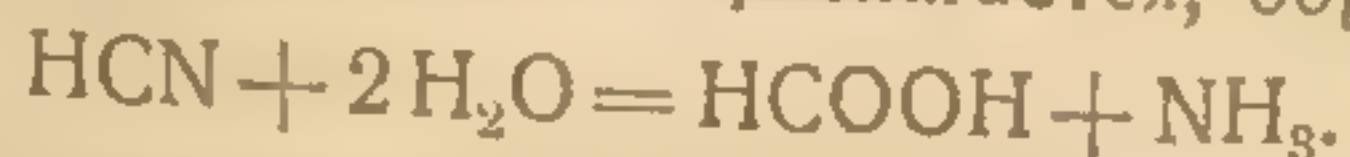
Коэффициент расширения безводной синильной кислоты между  $0^{\circ}$  и  $15^{\circ}$ —0,0019. Критическая температура  $138,5^{\circ}$ . Критическое давление—53,3 атм.

Теплота испарения жидкой синильной кислоты 211 кал.

**Химические свойства.** При действии слабых кислот и при нагре-

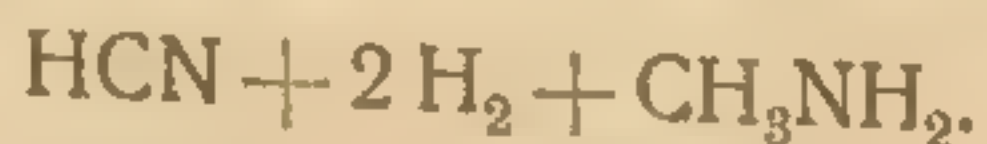


вании с ними синильная кислота омыляется подобно другим нитрилам и дает муравьиную кислоту (которая частично разлагается, образуя окись углерода):

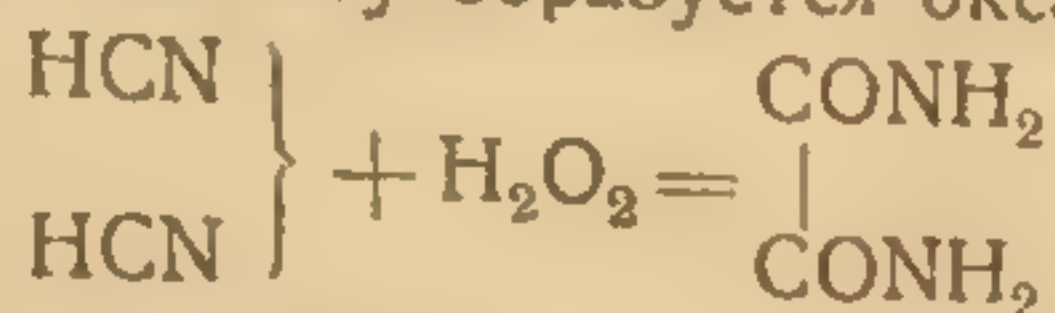


Водные растворы синильной кислоты едва окрашивают лакмус, что объясняется весьма малой степенью ее электролитической диссоциации.

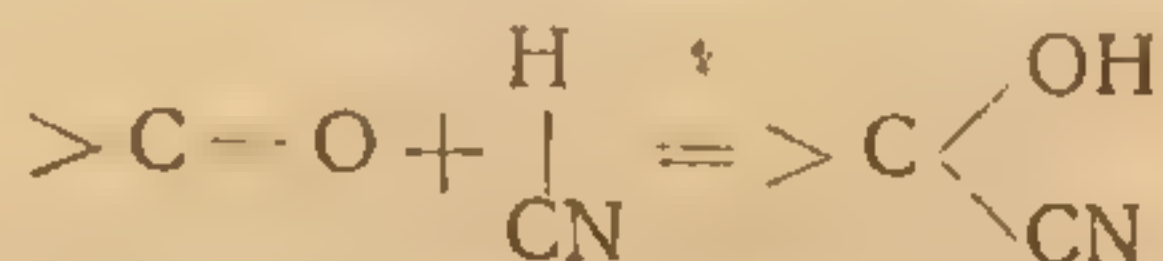
При действии водорода синильная кислота восстанавливается в метиламин:



При действии перекиси водорода на синильную кислоту образуется оксамид:



Из реакций синильной кислоты с органическими соединениями наиболее важной является присоединение синильной кислоты к карбонильным соединениям с образованием циангидринов по следующей схеме:



Реакция эта идет лишь в водных растворах синильной кислоты.

Только в очень чистом состоянии безводная синильная кислота достаточно устойчива.

В присутствии же примесей (влаги, цианистых солей, аммиака и др.) она изменяется при хранении, особенно сильно на свету, с образованием аммиака, муравьиной и щавелевой кислот и бурых нерастворимых веществ.

При некоторых условиях, до сих пор недостаточно выясненных, синильная кислота разлагается со взрывом.

Исследование показало, что эти взрывы вызываются самопроизвольной полимеризацией и разложением жидкой синильной кислоты которые сопровождаются выделением газов, главным образом аммиака и окиси углерода. Твердый продукт взрыва представляет собою углеподобную массу, являющуюся, повидимому, полимером синильной кислоты.

Присутствие аммиака, едкого натра и цианистых щелочей ускоряет полимеризацию синильной кислоты и взрыв ее. Соляная, серная кислоты и медь, напротив, стабилизируют ее (560).

Стабилизаторами синильной кислоты являются также — щавелевая кислота (561), тетрахлоацетилен (562), а также соединения, способные при гидролизе выделять соляную кислоту, как, например, хлорное олово, хлороформ (563), хлоругольные эфиры (564).

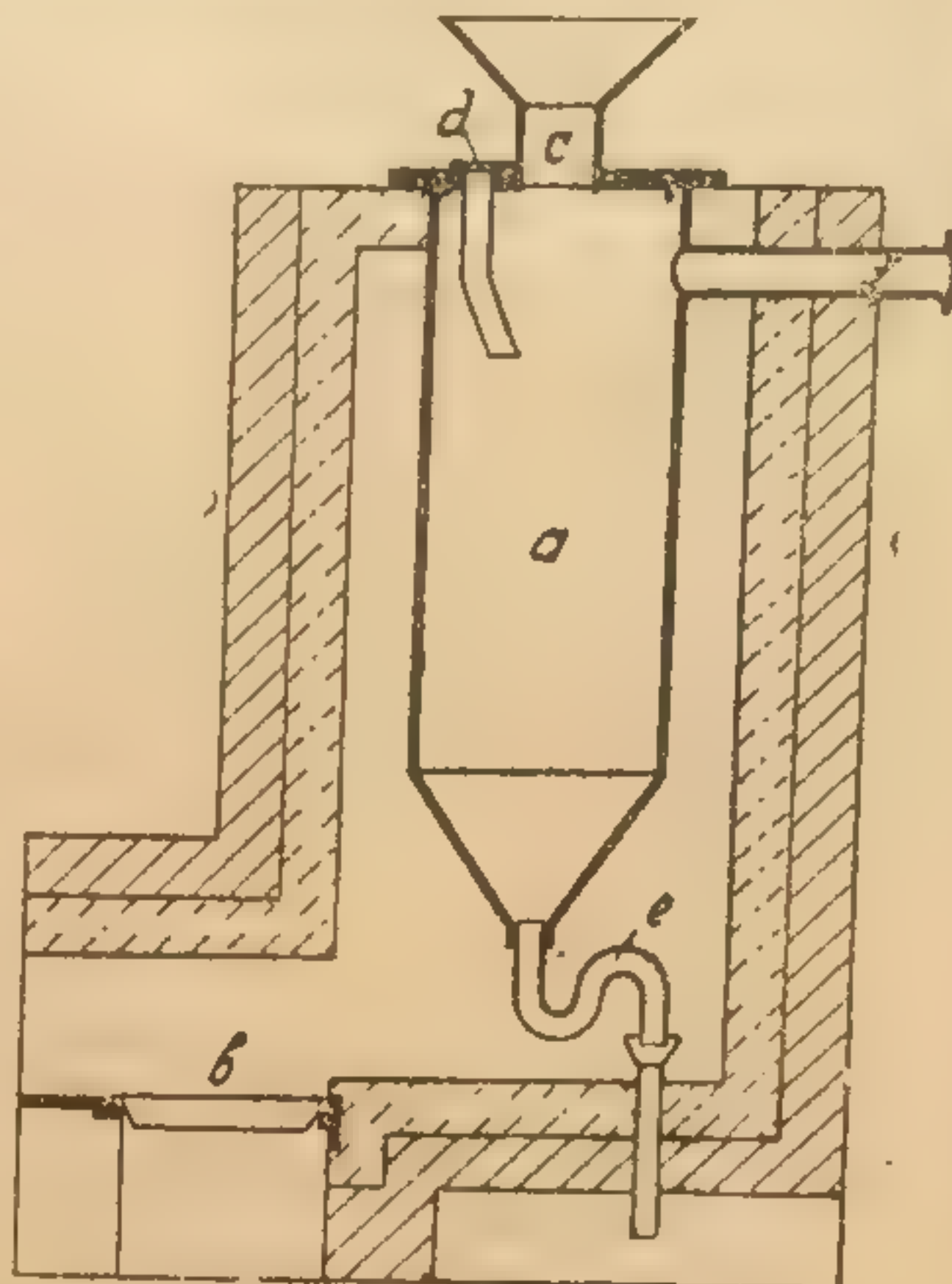


Рис. 108. Циановая печь по Кастнеру.

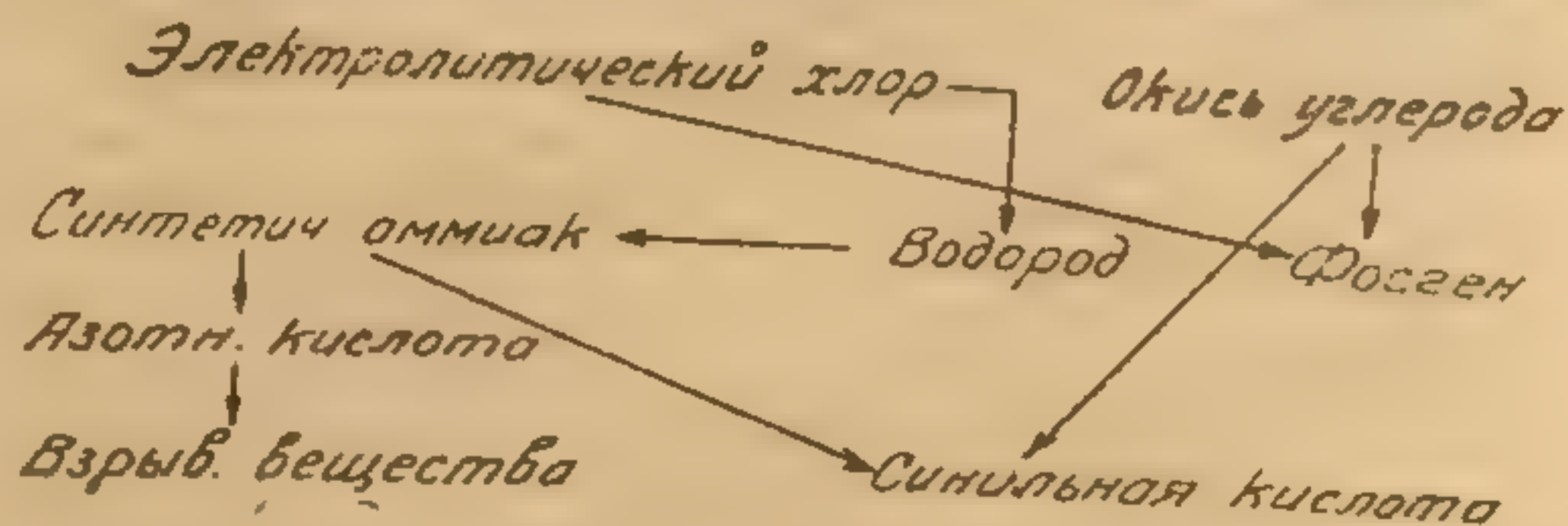


Рис. 109. Схема комбинированных производств.



Стабилизирующее влияние на синильную кислоту оказывает также прибавление каменного угля (564).

Синильная кислота образует комплексные соединения с неорганическими солями, а также с хлористым водородом.

Упомянем, например, о соединении синильной кислоты с хлорным оловом, четыреххлористым титаном, хлористым цинком, цианистым кальцием:

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$ ;  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$ ;  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{HCN}$ ;  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{HCN}$ ,  
а также  $\text{HCN} \cdot \text{HCl}$  и  $2\text{HCN} \cdot 3\text{HCl}$  (565, 566).

Комплексное соединение синильной кислоты с цианистым кальцием легко выделяет  $\text{HCN}$  при действии влаги.

Соединение  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN}$  известно под названием „твердая синильная кислота“.

Это соединение получается в технике в значительных количествах (565), так как оно служит для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Продукт получен при температуре около  $100^\circ$  и начинает разлагаться при  $120^\circ$ ; на воздухе практически 100% продукта разлагается в течение 1 минуты с выделением синильной кислоты.

### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ.

Синильная кислота — один из сильнейших ядов — не может быть применена в чистом виде в качестве боевого О. В. (см. ч. I, стр. 21).

В равной мере не имела успеха смесь синильной кислоты, хлористого олова, хлористого мышьяка и хлороформа, известная под именем „венсенит“ и примененная французами в июле 1916 г.

При составлении этой смеси расчет строился видимо на том, что смешанные с синильной кислотой жидкости, образовав туман, будут частично связывать или адсорбировать на своей поверхности синильную кислоту и таким образом предохранять ее от быстрого рассеивания.

Хотя расчет этот не оправдался, однако подбор таких смесей, которые откроют возможность применения синильной кислоты, огнюдь не является исключенным. Не исключена также возможность применения синильной кислоты в виде нестойкого химического соединения.

Во всяком случае трудно допустить, чтобы столь токсичное и столь технически доступное вещество, как синильная кислота, осталось бы в стороне от средств современной химической войны.

Но и в чистом виде синильная кислота может применяться в некоторых специфических случаях (например стрельба по закрытым помещениям — боевым кораблям и т. п.).

Синильная кислота — яд общего действия, не обладающий кумулятивными свойствами.

Активированный уголь довольно слабо поглощает синильную кислоту.

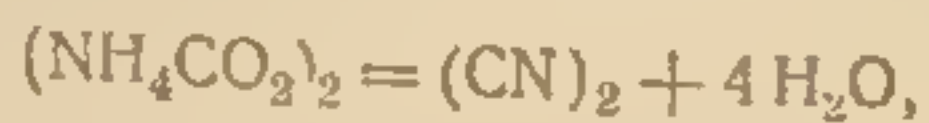
### МИРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ.

Синильная кислота имеет очень ограниченное применение для борьбы с вредителями (мучной молью). Немецкий состав такого рода („циклон“) состоит из инертной основы — кизельгура, пропитанного стабилизированной синильной кислотой.

Законодательство некоторых стран запрещает пользоваться синильной кислотой для борьбы с вредителями из-за опасности отравления людей.



К синильной кислоте близко примыкает дициан  $N \equiv C - C \equiv N$ , легко получаемый из щавелевокислого аммония путем обработки его водоотнимающими средствами (567), по реакции:



а также другими несложными способами (568, 569).

Дициан при обыкновенной температуре бесцветный газ с т. к. — 21,7°, т. пл. — 27,9°, обладающий плотностью по отношению к воздуху 1,80,95.

С точки зрения боевого применения дициан, хотя и обладает в более значительной мере токсичностью, чем синильная кислота (приблизительно в 8 раз) и выгодно отличается от нее большей плотностью и еще более слабым запахом, но как самостоятельное О. В. применяться не может, так как обладает способностью самовоспламеняться на воздухе, при чем сгорает с образованием углекислоты и азота. Однако не исключена возможность применения дициана в некоторых смесях.

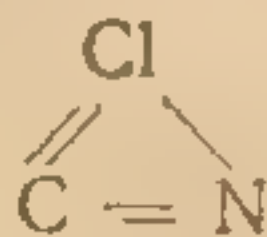
### ХЛОРИСТЫЙ ЦИАН $CNCl$ . Молекулярный вес 61,5.

Галоидным цианам также возможно приписать нормальное строение (1) или изо-строение (2):



Вопрос о действительном их строении также разрешается различными авторами различно. Повидимому, и здесь можно предполагать смесь изомеров.

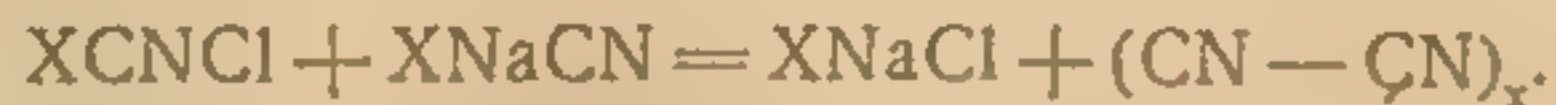
Впрочем можно, как это делает Гутман (570), предполагать для хлорциана циклическую формулу с трехвалентным хлором:



Хлористый циан может быть получен пропусканием хлора через водный раствор синильной кислоты или ее солей (571 — 580), по реакции:

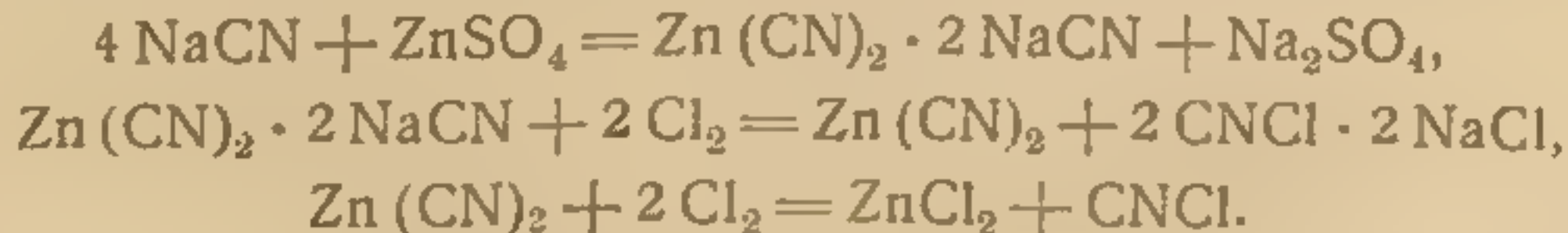


Однако, по поводу этой реакции надо заметить, что образующийся хлористый циан может действовать на цианистый натрий с образованием поваренной соли и парациана:



Препятствовать этой побочной реакции, значительно уменьшающей выход продукта, можно двумя путями.

1) Введением в процесс сернокислого цинка, дающего с цианистыми щелочами комплексные соединения, не действующие на хлористый циан (581). Процесс этот может быть выражен следующим рядом уравнений:



Процесс этот применяется иногда при получении хлористого циана в промышленном масштабе (582).

2) Ведением реакции в слабокислой среде, так как в такой среде не протекает указанная выше побочная реакция.

По этому методу 2-нормальный раствор синильной кислоты, подкисленный соляной кислотой, хлорируется в свинцовом реакторе, снабженном мешалкой при температуре около 0°. Хлорирование заканчивают, когда в растворе остается 12% синильной кислоты во избежание присутствия в рас-



творе избытка хлора, так как это способствует полимеризации хлористого циана.

Из полученного солянокислого раствора хлористого циана последний отгоняется водяным паром, при чем ток пара регулируется таким образом, чтобы температура жидкости не поднималась выше  $50^{\circ}$ . Перегонка ведется в керамическом перегонном аппарате. Вместе с хлористым цианом летят также пары соляной кислоты, которые отделяют при прохождении смеси паров через колонну, набитую кусками мрамора. Хлорциан проходит еще через колонну, наполненную хлористым кальцием, и затем поступает в систему холодильников, где сжижается при температуре около  $-7^{\circ}$ .

Для лабораторного получения хлористого циана известны и другие варианты указанных способов (583, 584).

### Свойства хлористого циана.

Физические свойства. Хлористый циан при обычной температуре находится на границе жидкого и газообразного агрегатного состояния. Он кипит при  $15,5^{\circ}$  и затвердевает при  $-6^{\circ}$  в кристаллическую массу. Уд. вес хлорциана — 2,13.

Упругость паров хлористого циана ( $p$ ) в мм ртутн при различных температурах ( $t$ ):

| $t$         | $-30$    | $-20$    | $-10$    | $0$      | $10$     | $20$     |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $p$         | 68,30    | 148,21   | 270,51   | 444,11   | 681,92   | 1 001,87 |
| $t^{\circ}$ | 30       | 40       | 50       | 60       | 70       | 75       |
| $p$         | 1 427,43 | 1 987,96 | 2 719,29 | 3 664,24 | 4 873,19 | 5 594,58 |

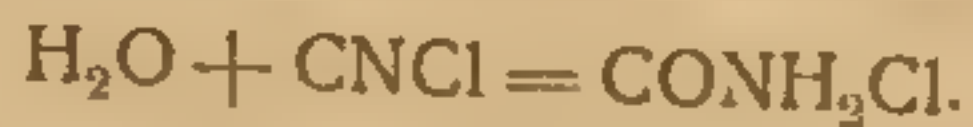
Летучесть при  $15,5^{\circ}$  (вычисленная) — 2 600 000 мг/куб. м.

Хлорциан растворим в воде, лучше в эфире и очень хорошо в спирте. Растворы хлористого циана в спирте легко поглощают углекислоту и разлагаются.

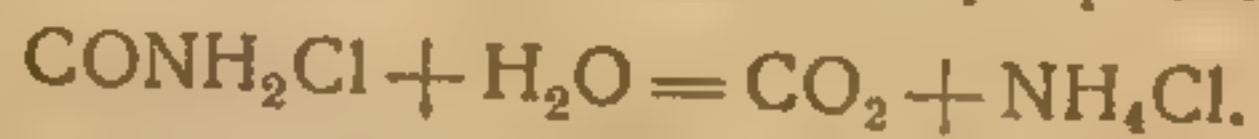
Химические свойства. Гидролиз хлорциана протекает медленно и дает хлористый водород и циановую кислоту; последняя переходит в продукты разложения и полимеризации:



В солянокислом растворе гидролиз хлористого циана протекает иначе и выражается уравнением:



Образующийся хлористый карбамид быстро разлагается водой по уравнению:

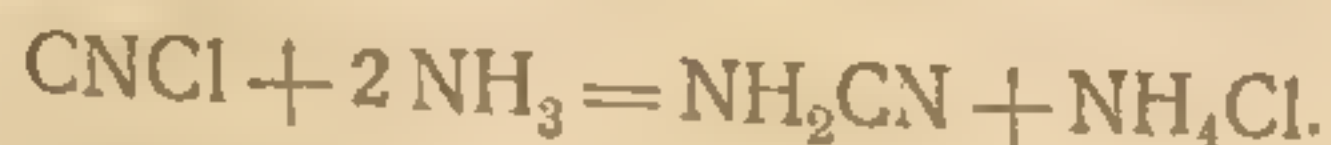


Щелочи быстро разрушают хлористый циан с образованием хлористого металла и соли циановой кислоты (585):

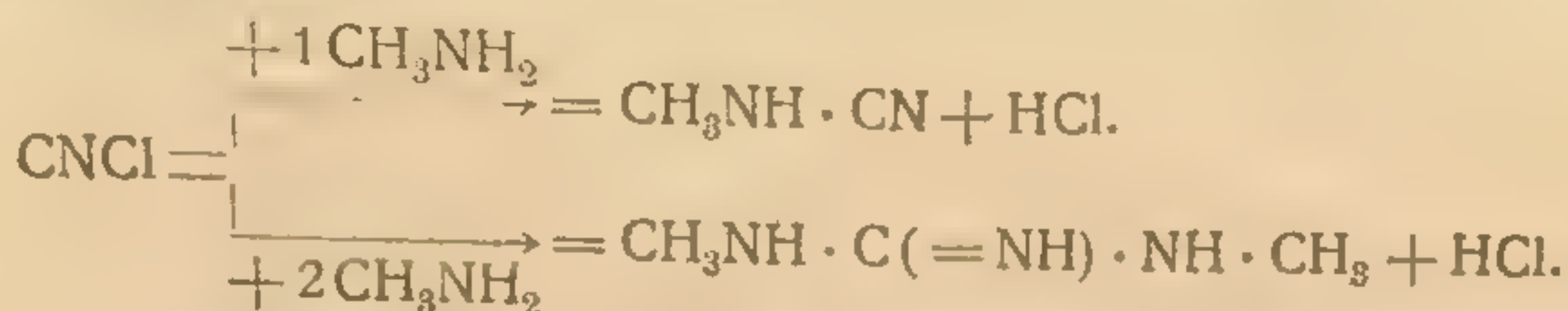




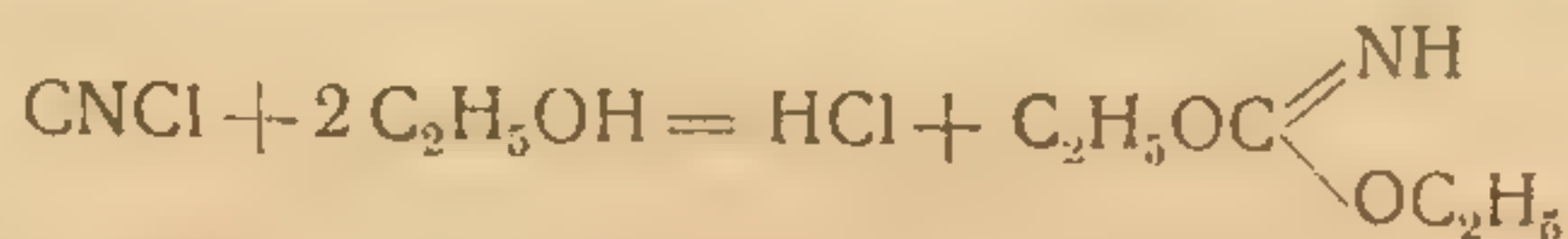
С аммиаком в эфирном растворе хлористый циан также реагирует легко с образованием цианамиды:



Подобным образом реагируют и амины, при чем образуются цианамиды и гуанидины, например:

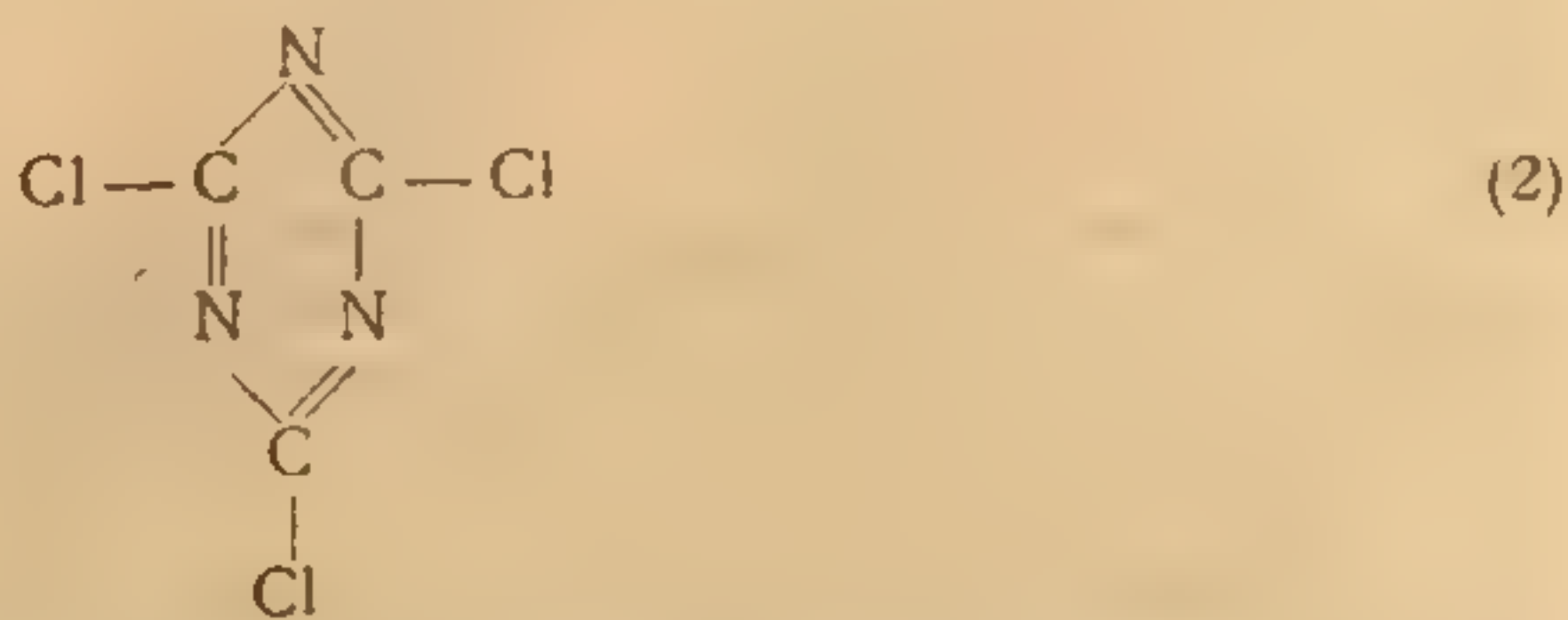
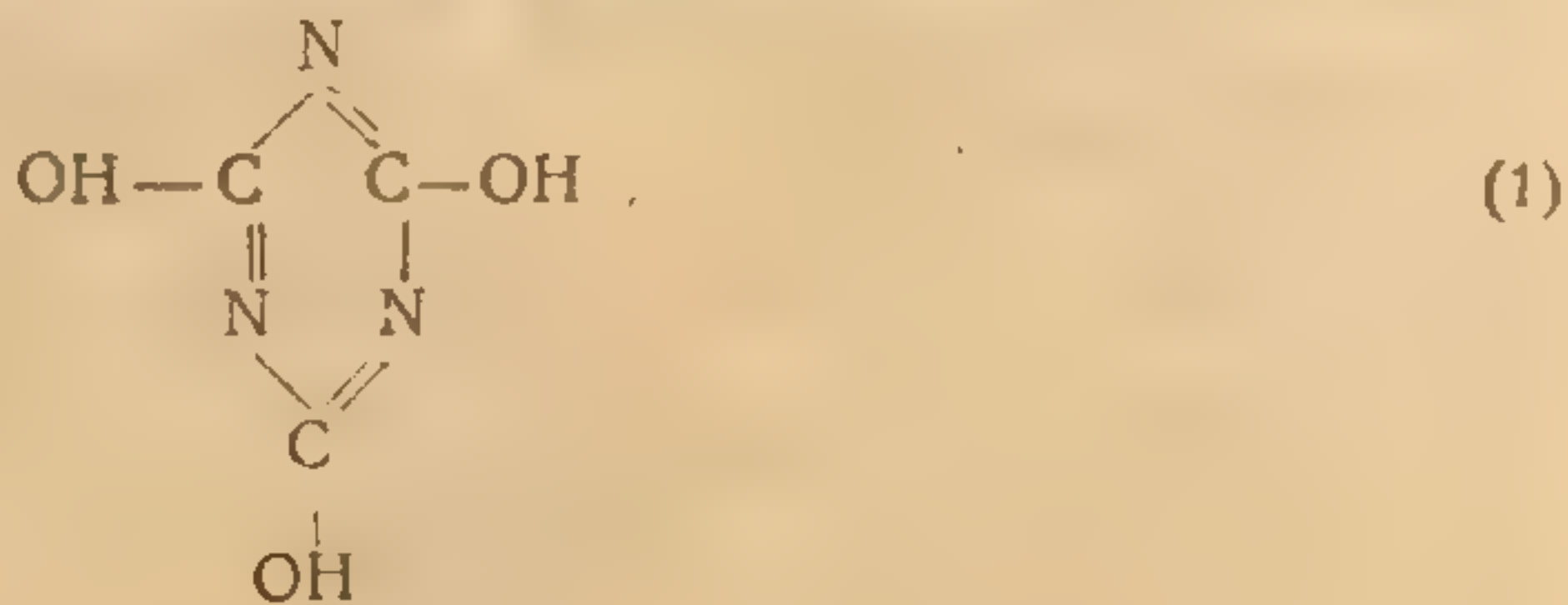


С алкогольным этилатом натрия хлористый циан реагирует по уравнению (585):



С безалкогольным веществом реакция не происходит.

Хлорциан легко полимеризуется при хранении, образуя соединение с утроенным молекулярным весом  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  хлористый цианур (1), которое можно рассматривать как галоидоангидрид циануровой кислоты (2) (586):



Это твердое вещество, пахнущее мышинными испражнениями, с т. пл.  $145^\circ$  и т. к.  $190^\circ$ . Удельный вес в твердом состоянии 1,32. Растворим в абсолютном эфире, хлороформе и ледяной уксусной кислоте.

Хлористый циан не действует на железо, свинец, алюминий, олово и серебро.

Медь и латунь довольно заметно разъедаются хлористым цианом, но после образования защитного слоя остаются неизменными.

Нагретый хлористый циан более или менее быстро разъедает все металлы.

Что касается действия дымообразователей, то известно, что смеси хлористого циана с хлористым мышьяком достаточно стабильны в снарядах, если составные части не содержат примесей.



Единственно допустимой примесью является синильная кислота, но не более 5%. В указанных пределах примесь синильной кислоты даже рекомендуется, так как она связывает могущий оказаться свободным хлор, наиболее опасный в отношении ускорения полимеризации.

Хлористый циан может быть смешан с хлорпикрином, ипритом и бромистым цианом, так как не реагирует с ними.

По характеру своего действия хлорциан аналогичен синильной кислоте т. е. главное его действие обще-ядовитое.

Однако на ряду с общим действием хлорциан обладает и заметным местным действием, вызывая раздражение дыхательных путей, хотя и довольно слабое.

#### БРОМИСТЫЙ ЦИАН $\text{CNBr}$ . Молекулярный вес 106.

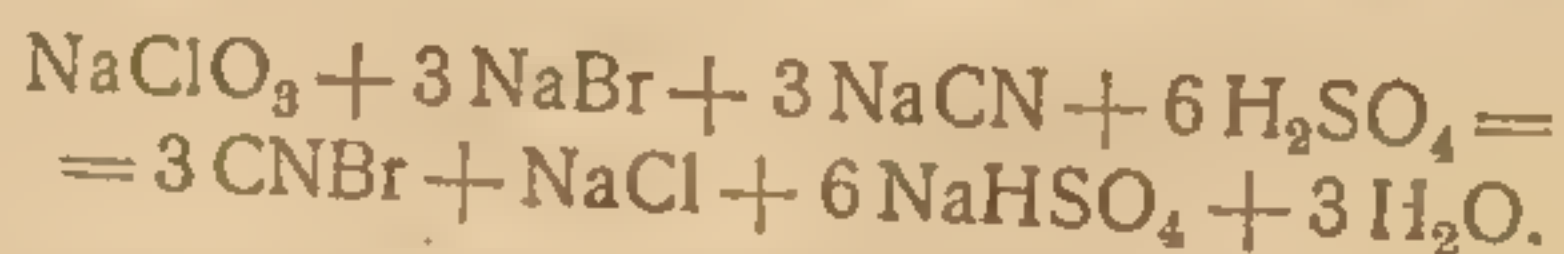
##### Способы получения.

Бромциан может быть получен действием брома на охлаждаемый льдом водный раствор синильной кислоты или цианистого калия (572, 575, 587—590):



Однако, осуществление такой реакции в техническом масштабе является невыгодным, так как половина брома теряется в виде бромистого калия.

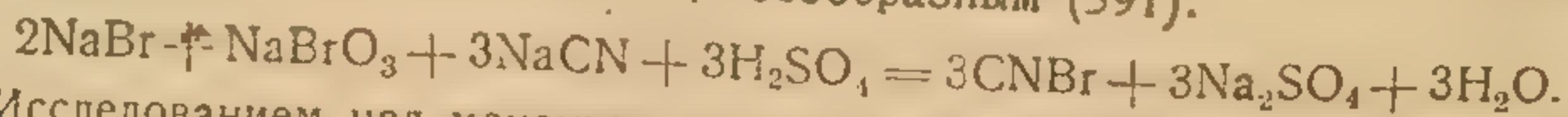
Поэтому в технике прибегают к другому процессу, сущность которого выражается уравнением:



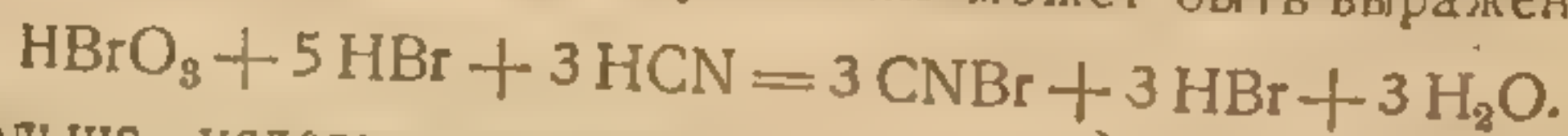
Приготавливают водную смесь трех указанных солей и приливают ее постепенно к 30%-ной серной кислоте; при этом поддерживается температура ниже 25°. Из полученной смеси при небольшом нагревании отгоняется бромистый циан, который сушится в колонках с хлористым кальцием и конденсируется.

Но и в этом процессе также теряется часть хлора в виде поваренной соли.

Следующий процесс, не связанный с потерей галоидов, приходится признать экономически наиболее целесообразным (591):

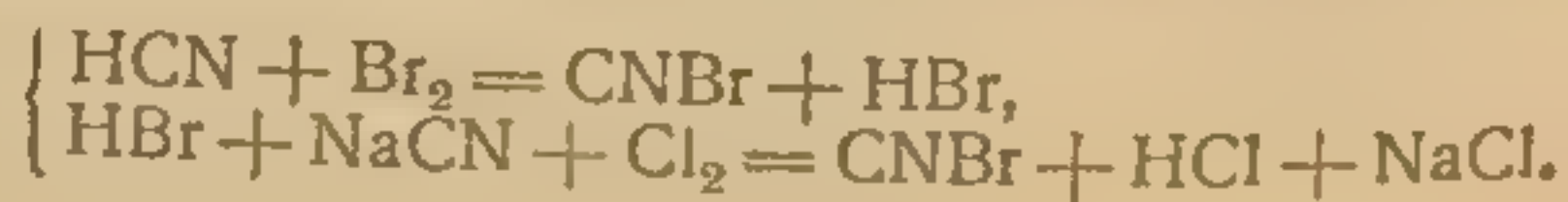


Исследованием над механизмом этой реакции (592) показали, что основное направление реакции в указанных условиях может быть выражено уравнением:



Чем больше условия технического процесса способствуют протеканию реакции по указанному уравнению, тем лучше получается выход продукта.

В виду сложности изолирования бромноватистокислого натрия, получаемого действием брома на раствор едкого натра, иногда предпочитают следующий способ (593). Бромируют непосредственно синильную кислоту или подкисленный серной кислотой раствор цианистого натра; выделяющийся бромистый водород используется для бромирования нового эквивалента цианистого натрия путем выделения брома хлором. Процесс может быть выражен уравнениями:





Способ этот имеет для техники еще и то преимущество, что получающийся бромистый циан выделяется в большей своей части из водного раствора в твердом виде, следовательно может быть отфильтрован от водного раствора под уменьшенным давлением, а затем подвергнут перегонке, чем уменьшаются затруднения при дефлегмации этого продукта.

### Свойства бромистого циана.

**Физические свойства.** Бромистый циан при обыкновенной температуре представляет собой бесцветные весьма летучие кристаллы, плавящиеся при 52°; при 61° расплавленный бромистый циан кипит. Уд. вес его 1,92.

Упругость паров бромистого циана ( $p$ ) в мм ртутн при различных температурах ( $t$ ):

| $t^\circ$ | -17,3 | -15,0 | 0    | 15   | 25    | 35    |
|-----------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| $p$       | 5,9   | 6,3   | 21,2 | 63,3 | 119,5 | 223,5 |

Упругость паров бромистого циана при различных температурах выражается формулой:

$$\lg p = 10,3282 - \frac{2457,5}{273 + t}$$

Графическое изображение изменения упругости паров бромистого циана с температурой дано на рис. 3.

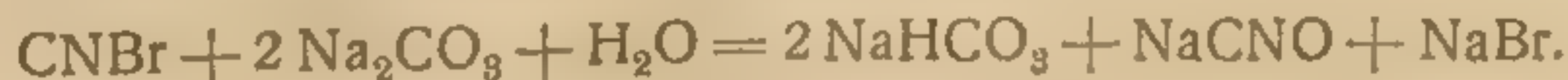
Летучесть бромистого циана при 20° С (определенная опытом) — 286 000 мг/куб м.

Бромистый циан плохо растворим в воде и хорошо — в эфире.

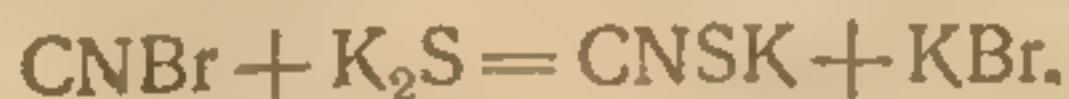
Бромистый циан способен образовать достаточно стабильный дым.

**Химические свойства.** Бромистый циан медленно разлагается водой при обыкновенной температуре; при 100° это разложение довольно заметно. Гидролиз идет аналогично гидролизу хлористого циана.

Аналогично протекает также действие щелочей, при чем углекислый натрий разлагает бромистый циан по уравнению:



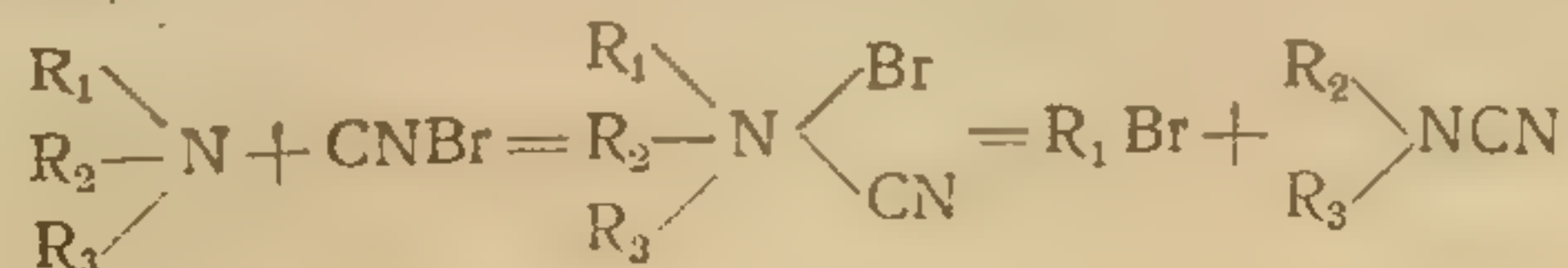
При действии сернистых щелочей на бромистый циан образуются сульфотиоцианиды:



В бромистом циане, равно как и в хлористом циане, галоид ведет себя как окислитель (отличие от галоидных циануров) (586, 578):

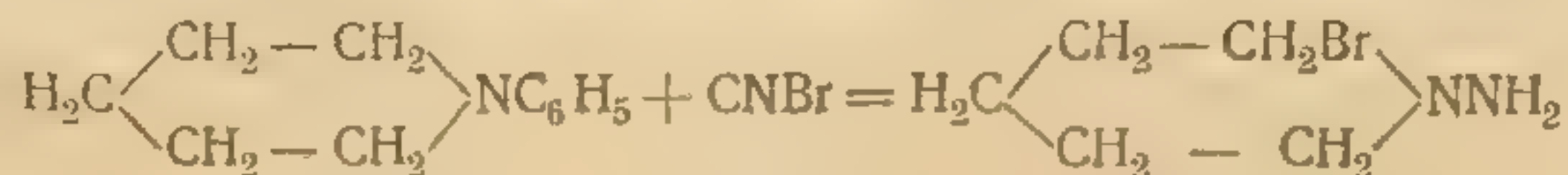


С третичными аминами бромистый циан образует сначала нестойкий продукт присоединения, который распадается затем на бромистый алкил и диалкилозамещенный цианамид по общей схеме (594):





Иначе протекает реакция с циклическими третичными аминами (595). В этом случае происходит разрыв кольца и присоединение элементов бромистого циана, например:



Гидроксилламин реагирует с бромцианом в эфирно-алкогольном растворе с силою взрыва; в результате образуются продукты восстановления —  $\text{HCN}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{N}_2$  и продукты гидролиза  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$  (596).

Бромистый циан, подобно хлористому, способен также образовать тример-бромистый цианур  $(\text{CNBr})_3$ . Это уплотнение происходит при нагревании бромистого циана до  $130-140^\circ$  (597, 598), а также в эфирном растворе при действии брома или бромистоводородной кислоты.

Он может быть получен также самостоятельно при действии 6 частей брома на 1 часть железистосинеродистого калия в течение 6 часов при  $220^\circ$  (599).

Бромистый цианур — белый аморфный порошок с т. пл. выше  $300^\circ$ . Он плохо растворим в органических растворителях.

Бромистый циан при действии  $\text{FeBr}_2$  дает продукт присоединения  $2\text{FeBr}_2 \cdot \text{BrCN}$  или при избытке бромистого циана продукт состава:



образовавшийся в результате окисления и присоединения образовавшегося дициана.

Бромистый циан не может быть смешан с фосгеном и ипритом, так как реагирует с ними. С хлорпикрином не реагирует.

По характеру своего действия бромциан аналогичен синильной кислоте и хлорциану, но раздражающее его действие выражено значительно сильнее; он способен вызывать сильное раздражение дыхательных путей.

Следует также отметить как вещество аналогичного характера иодистый циан  $\text{CNJ}$ , получаемый действием иода на водн. и раствор синильной кислоты (588, 600):



Это — твердое вещество с т. пл  $146,5^\circ$  (в запаянном капилляре), легко улетучивающееся уже при обыкновенной температуре. Иодистый циан плохо растворим в воде, значительно лучше растворим в спирте и эфире. Он обладает еще более сильными раздражающими свойствами, чем бромистый циан, но очень нестоек и выделяет иод уже на холоду.

#### § 48. Изонитрилы и их производные.

Соединения, содержащие изонитрильную группировку  $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ , в противоположность соединениям, содержащим нитрильную группировку  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ , очень токсичны.

Однако чрезвычайная реакционная способность изонитрилов, склонность их к полимеризации и, наконец, трудность получения — препятствуют применению их в качестве О. В.

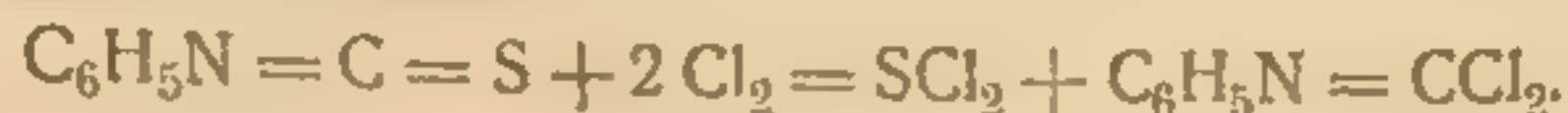
Некоторые же производные изонитрилов, имеющие четырехвалентный углерод и уступающие поэтому изонитрилам в токсичности, оказались, однако, доступными для применения благодаря их большей прочности.

Таков фенилкарбиламинхлорид (фенилимидофосген), примененный, судя по американским данным, в минувшую войну немцами. Он обладает раздражающим и удушающим действием.



# ФЕНИЛКАРБИЛАМИНХЛОРИД $C_6H_5NCCl_2$ . Молекулярный вес 174.

Главнейшей частью процесса получения фенилкарбиламинхлорида является получение фенилизотиоцианата, который затем уже легко при действии хлора переводится в фенилкарбиламинхлорид, по реакции:



Для получения фенилизотиоцианата существует большое количество разнообразных методов (600—606), из которых мы остановимся лишь на главнейших и наиболее удобных для технического производства (604, 605).

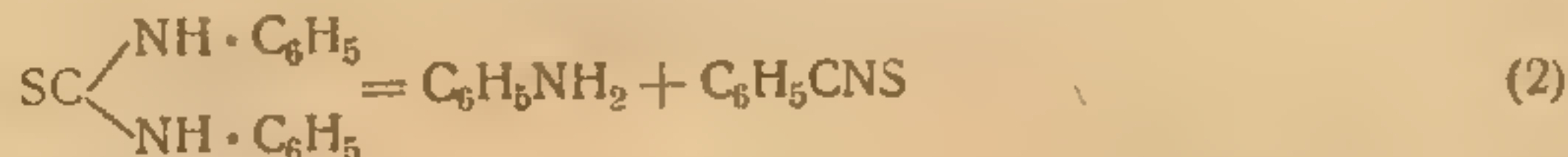
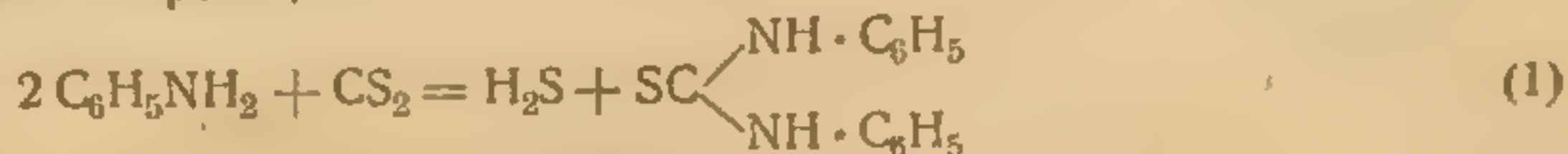
Один из этих методов основан на реакциях:



Сущность процесса заключается в том, что в сосуд, снабженный мешалкой и охлаждаемый до  $0^\circ$ , загружается 0,7 мол. сероуглерода и 1,3 мол. концентрированного аммиака. Затем, пускается в ход мешалка и постепенно прибавляется анилин. Во время этого процесса, соответствующего реакции (1), выделяется тяжелый осадок аммоний фенил-ди-тиокарбамата. Этот осадок растворяется в воде и обрабатывается 0,6 мол. азотнокислого свинца при постоянном помешивании.

Образовавшийся фенилизотиоцианат выделяется перегонкой с водяным паром.

Другой метод основан на реакциях:



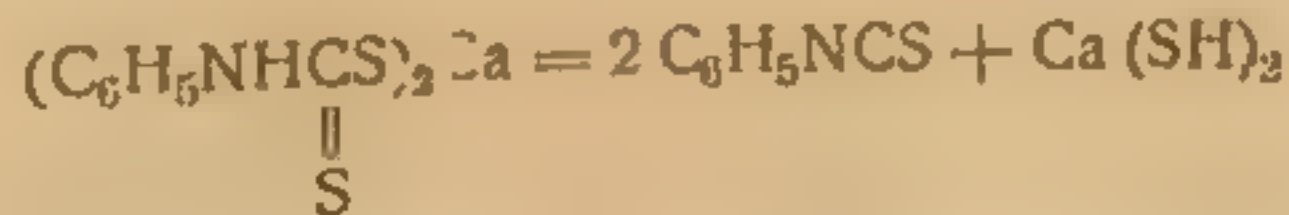
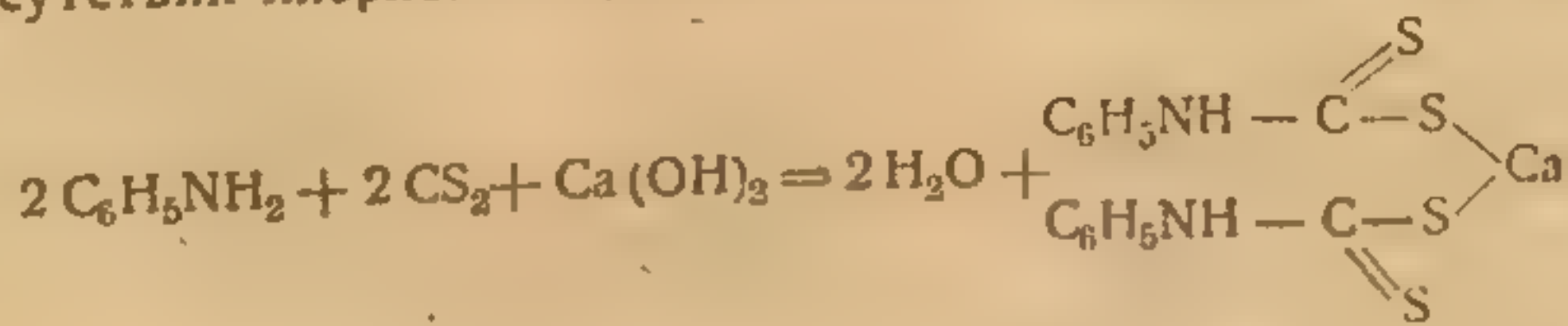
Первая стадия процесса (1) заключается в действии сероуглерода на анилин в алкогольной среде с образованием дифенилтиомочевины (тиокарбанилида).

Вторая стадия процесса заключается в разложении образовавшегося продукта, что лучше всего достигается кипячением его с фосфорной кислотой  $60^\circ B$ .

Полученный продукт разбавляют водой и отделяют выпавшее масло, которое сушат и подвергают перегонке в вакууме.

В Германии во время минувшей войны получали фенилизотиоцианат для получения фенилкарбиламинхлорида иначе (198).

Немецкий процесс выражается нижеследующими уравнениями, при чем вторая реакция идет в присутствии хлористого цинка:



Процесс велся следующим образом: 6 кг-мол. сероуглерода смешивались с теоретическим количеством 30%-ного известкового молока. К этой смеси, помещенной в железный резервуар, снабженный водяной рубашкой для охлаждения и мешалкой для размешивания, приливалось постепенно 6 кг-мол. анилина при непрерывном размешивании и охлаждении. После прибавления всего анилина смесь продолжали размешивать в течение дня, при чем температура поддерживалась около  $25^\circ$ .

Отдельно в деревянном сосуде приготавлился 50% раствор хлористого цинка (840 кг), который смешивался с 550 кг раствора едкого натра в  $40^\circ B$ .

В этот щелочный раствор хлористого цинка перекачивался насосом продукт реакции между анилином и сероуглеродом.

Реакция проводилась при температуре  $30-40^\circ$  и фенилизотиоцианат выделялся перегонкой с водяным паром. После отделения от воды фенилизотиоцианат направлялся для хлорирования.

Хлорирование по приведенной уже ранее реакции производится в освинцованном железном сосуде, снабженном мешалкой и свинцовыми змеевиками, по которым циркули-



рует рассол. Хлор пропускается при температуре ниже  $0^{\circ}$  до тех пор, пока удельный вес массы становится около 1,45.

Хлорированный продукт переводится в свинцовый перегонный куб, где под уменьшенным давлением отгоняется дихлористая сера. Остаток — фенилкарбиламинхлорид, направляется в сборник готового продукта.

Готовый продукт может иметь в качестве примеси хлористый фенилкарбиламинхлорид  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}=\text{CCl}_2$ , образующийся как результат перехлорирования; продукт также всегда содержит небольшое количество трудно отделимой хлористой серы.

В литературе имеются указания, что хлорирование фенилизотиоцианата предпочтительно вести в хлорформенном растворе.

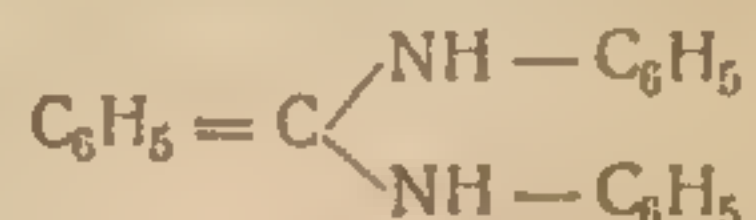
Фенилкарбиламинхлорид — бесцветная жидкость с неприятным запахом, кипящая при  $211^{\circ}/760$  мм или  $95^{\circ}/15$  мм. Температура плавления ее  $19,5^{\circ}$ ; уд. вес при  $0^{\circ}$  — 1,29.

Летучесть при  $20^{\circ}$  (определенная опытом) 2100 мг/куб. м. Коэффициент расширения фенилкарбиламинхлорида 0,000895.

Фенилкарбиламинхлорид нерастворим в воде, но растворим в хлороформе, четыреххлористом углероде и других растворителях.

Водой медленно гидролизуются; быстрее — в присутствии щелочей.

С анилином фенилкарбиламинхлорид дает трифенилгуанидин:



С ледяной уксусной кислотой дает ацетанилид:  $\text{CH}_3\text{CO} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ .

При хранении в железной таре фенилкарбиламинхлорид, содержащий более 5% хлористой серы, как показал опыт немецких снарядов, разлагается с образованием смолы, выкристаллизацией серы и выделением хлористого водорода.

Чистый фенилкарбиламинхлорид не изменяется в присутствии железа, латуни и цинка; разлагается в присутствии алюминия. В стеклянном же сосуде фенилкарбиламинхлорид, достаточно чистый, не претерпевает заметных изменений в течение долгого периода.

## ГЛАВА VI.

### Шестая группа отравляющих веществ.

#### § 49. Неорганические мышьяковые соединения.

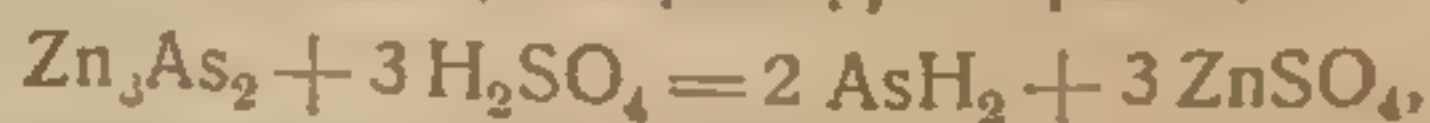
В начале минувшей войны появилась мысль об использовании в качестве О. В. неорганических соединений мышьяка.

Следующие соединения, естественно, привлекали внимание.

Газ — мышьяковистый водород  $\text{AsH}_3$ , стоящий по своей токсичности на ряду с синильной кислотой, жидкости — хлористый мышьяк  $\text{AsCl}_3$  и трехфтористый мышьяк —  $\text{AsF}_3$  и, наконец, твердые неорганические мышьяковые соли — в расчете на дымообразование.

Но все эти предположения, заманчивые по дешевизне и доступности продуктов, при ближайшем рассмотрении оказались в большей или меньшей степени неосновательными.

Мышьяковистый водород, легко получаемый действием разбавленных кислот на сплавы мышьяка с металлами, например, по реакции:



является соединением эндотермическим, а потому — нестойким; он легко распадается на мышьяк и водород, иногда с силой взрыва. Этот распад происходит при нагревании, а иногда даже при обыкновенной температуре, когда мышьяковистый водород приходит в соприкосновение с пористыми телами (например, ватой).

Мышьяковистый водород — бесцветный газ с неприятным слабо-чесночным запахом. Он довольно трудно сжижаем в жидкость, температура кипения которой —  $55^{\circ}$ .



Благодаря указанным свойствам (трудная сжижаемость и малая устойчивость), мышьяковистый водород оказалось невозможным применить в качестве О. В.

Более реальной казалась мысль о применении одного из мышьяковистых сплавов (мышьяковистый цинк  $Zn_3As_2$ , — натрий  $Na_3As$ , — алюминий  $AlAs$ ), которые, приходя в соприкосновение с влагой воздуха и земной поверхности, разлагались бы с выделением мышьяковистого водорода, как например, по реакции:



Однако, подсчет количества вещества, необходимого для выделения боевой концентрации мышьяковистого водорода, показал, что такими соединениями очень трудно пользоваться в поле (Чугаев).

Хлористый мышьяк оказался также непригодным для применения в качестве самостоятельного О. В.

Он крайне легко разлагается водой, а продукты его разложения мало токсичны. Но даже не разложившись, хлористый мышьяк обладает относительно слабым токсическим действием — человек без труда способен переносить значительную его концентрацию.

Хлористый мышьяк, однако, приобрел большее значение в военно-химическом деле, как о том будет сказано ниже.

Трехфтористый мышьяк, будучи сходен по своим физическим и токсическим свойствам с хлористым мышьяком, оказался также непригодным в качестве О. В.; он в еще большей степени, чем хлористый мышьяк, разлагается влагой воздуха.

Что же касается твердых неорганических мышьяковых солей, то, как показало их испытание, они образуют лишь весьма слабый дым (Фрайс и Уест).

Составляющий исключение в этом отношении мышьяковистокислый магний нестойк и разлагается при нагревании.

В силу указанных причин неорганические соединения мышьяка не приобрели большого значения в военно-химическом деле; это значение принадлежит органическим соединениям мышьяка.

### ХЛОРИСТЫЙ МЫШЬЯК $AsCl_3$ . Молекулярный вес 181,4.

Хлористый мышьяк имеет значение в военно-химическом деле как растворитель ряда О. В., обладающий на ряду с этим дымообразующими свойствами.

Он служит также исходным материалом для приготовления ряда органических мышьяковых О. В.

Способы получения. Хлористый мышьяк может быть получен синтетически прямо из элементов, но этот способ имеет лишь теоретическое значение, так как металлический мышьяк является дорогим и трудно доступным продуктом.

Поэтому практически при получении хлористого мышьяка всегда исходят из мышьяковистого ангидрида, так наз. белого мышьяка  $As_2O_3$ .

Белый мышьяк получается при обжиге мышьяк содержащих руд, наиболее типичные из которых приведены в следующей таблице.

Эти руды могут перерабатываться только на мышьяк и негодны для попутного извлечения металла.

На ряду с этими рудами существуют мышьяковые колчеданы, содержащие золото, кобальт, никкель, медь, сурьму, олово, свинец, цинк и т. д., откуда мышьяк может быть получен вместе с извлечением металла. Получение белого мышьяка из таких руд обходится значительно дешевле. Не менее  $\frac{3}{4}$  белого мышьяка, добываемого в САСШ, добывается из медь и свинец содержащих колчеданов. Канада получает белый мышьяк попутно с золотом и кобальтом, Китай попутно с сурьмой и оловом.



ТАБЛИЦА 40.  
Содержание мышьяка в различных рудах.

| Руды мышьяка                               | Состав                           | %     |
|--|----------------------------------|-------|
| Реальгар . . . . .                         | $As_2S_3$                        | 70    |
| Аурипигмент . . . . .                      | $As_2S_3$                        | 61    |
| Мышьяковый колчедан (миспикель) . . . . .  | $FeS_2 + FeAs_2$                 | 46,1  |
| Мышьяковистое железо (леллингит) . . . . . | $Fe_2As_2$                       | 72,84 |
| Железо (скордит) . . . . .                 | $Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 + 4 H_2O$ | 49,8  |

В СССР существует ряд мало разведанных месторождений, откуда белый мышьяк может быть получен на ряду с ценными металлами — в Забайкалье, Закавказьи и др. местах.

Месторождения, где может быть поставлена самостоятельная добыча мышьяка (без извлечения металла), также мало разведаны. Повидимому, одним из самых богатых месторождений такого рода является Куртатинское на Кавказе в Терском округе, где находится руда реальгар.

Обработка руды производится следующим образом.

Обжигательными печами служат пламенные печи с некопящей газовой топкой; к печам примыкают сложенные из кирпича каналы с общей длиной в 1000 м, образующие ловушки.

Хотя образования копоти по возможности избегают, однако, белый мышьяк, сгушающийся недалеко от печи, всегда нечист; только на некотором расстоянии от нее отлагается чистый белый мышьяк в виде муки.

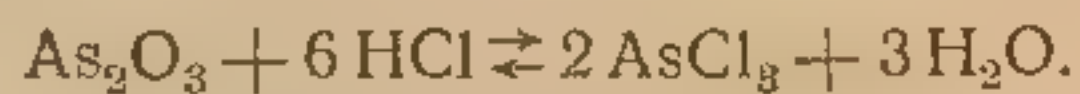
Нечистый белый мышьяк (так называемая серая мука, 70—85% белого мышьяка) подвергается обогащению в особых печах, по конструкции аналогичных обжигательным печам. В этих печах белый мышьяк, обращающийся в пар, поступает в нагретые каналы, где оседают тяжелые примеси, а пары белого мышьяка поступают в холодильные камеры, где конденсируются. Уловленные в камерах примеси снова поступают в обжигательную печь для извлечения остатков мышьяка.

Более совершенная очистка достигается в печи, схема которой изображена на рис. 110.

Чугунный котел *a*, рассчитанный на 125—150 кг белого мышьяка, соединен с несколькими железными цилиндрами *e* общей высотой 0,4 м. Наверху находится свинцовый колпак *f*, соединенный трубой с конденсационной камерой *h*; *c* и *b* — тспка. *K* и *L* — отводные каналы. Сильно нагреваемый белый мышьяк превращается в пар и оседает на стенках цилиндра *l*, имеющих температуру 400° и там сплавляется в виде прозрачного стекла. Не осевшая на стенках цилиндра *e* часть сгущается в *h*.

Белый мышьяк в аморфном состоянии представляет собою прозрачную стеклообразную массу, устойчивую в отсутствии воздуха, но в присутствии влаги воздуха делающуюся мутной, непрозрачной, а затем и белой, рассыпающейся в порошок. Удельный вес — 3,71. В воде трудно растворим (4 ч. на 100 ч.); присутствие соляной и серной кислот значительно увеличивает растворимость белого мышьяка в воде.

Для получения хлористого мышьяка из белого мышьяка служит ряд методов. Большинство из них основано на обратимой реакции:



Реакция ведется в присутствии серной кислоты, отнимающей воду и смещающей таким образом равновесие в сторону образования хлористого мышьяка.

По одному из методов (608), белый мышьяк, помещенный в керамиковый или чугунный эмалированный сосуд, растворяется в 32%-ной соляной кислоте, после чего прибавляется 90%-ная серная кислота; при этом на дно сосуда осаждается масло, представляющее собой почти чистый хлористый мышьяк. По истечении некоторого времени хлористый мышьяк отстаивается и отделяется от находящегося сверху кислотного слоя.



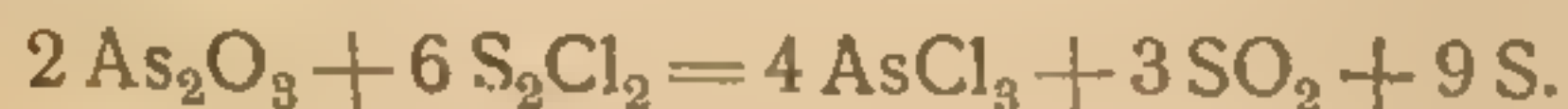
Из оставшейся кислотной смеси путем перегонки и обработки дистиллята серной кислотой выделяется еще хлористый мышьяк, а остающаяся кислотная смесь снова идет в реактор.

По другому методу — значительно более удобному — хлористый мышьяк готовится перегонкой смеси белого мышьяка, хлористого натра и серной кислоты из чугунного или чугунного оцинкованного реактора.

Более экономичным является метод, дающий возможность пользоваться газообразным хлористым водородом, который является отбросом многих производств, в том числе и производств О. В. (609).

Реакция происходит в непрерывно действующей башне, в которой из верхней части падает распыленный белый мышьяк, а снизу поступает газообразный хлористый водород; стекающая жидкость отстаивается в два слоя.

Оригинальным является метод, примененный в САСШ во время войны и основанный на реакции белого мышьяка с монохлористой серой (610):



Реакция производилась в железном сосуде с двойными стенками, нагреваемом непосредственно газовыми рожками. Сосуд снабжен мешалкой и отверстиями для загрузки и выгрузки.

После загрузки белого мышьяка сосуд нагревают до температуры 95—100°, после чего небольшими порциями подзуют монохлористую серу. Как только смесь делается достаточно жидкой, начинают размешивание, при чем температура подымается до 120—125°. Затем снова добавляют белый мышьяк, к которому приливают монохлористую серу указанным выше порядком. Когда реакция закончена, соединяют реактор с конденсатором и начинают перегонку, при чем температура во время перегонки держится 140° и в конце перегонки доводится до 200°.

Оставшаяся в реакторе масса выгружается. Она представляет собой сплавленную серу с небольшою примесью белого мышьяка. Подвергнутая хлорированию, она служит для новых операций.

Выход хлористого мышьяка по монохлористой сере—93% теоретического.

#### Свойства хлористого мышьяка.

Хлористый мышьяк — бесцветная маслянистая жидкость с т. к. 130,2° и температурой застывания — 18°. Уд. вес — при 0°—2,205, при 20°—2,167.

Летучесть при 20°—84 000 мг/куб. м.

Упругость паров ( $p$  в мм) ртути при температурах ( $t^\circ$ ):

| $t^\circ$ | 0    | 25    | 35    | 50    |
|-----------|------|-------|-------|-------|
| $p$       | 2,44 | 11,65 | 19,53 | 40,90 |

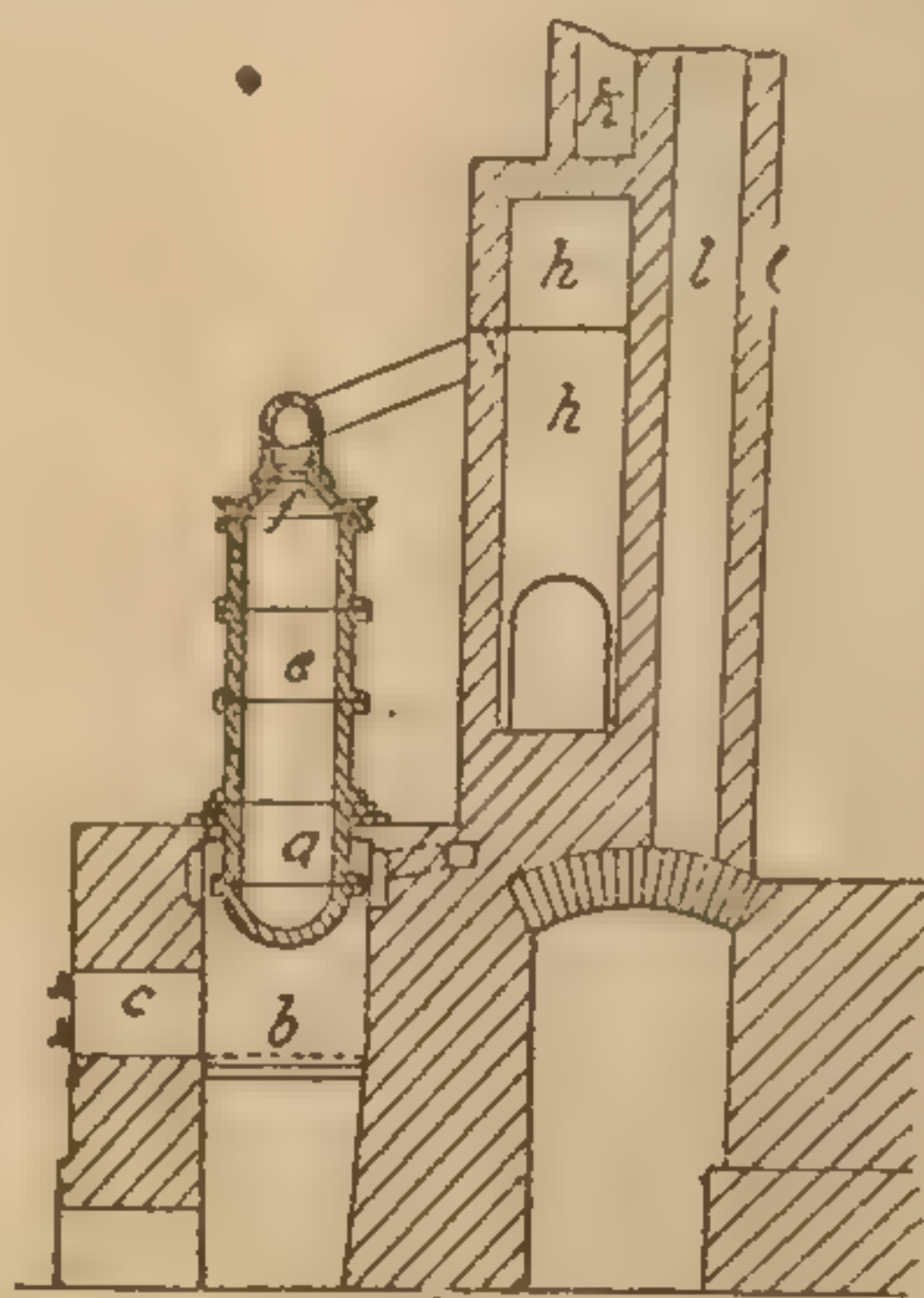


Рис. 110. Печь для очистки белого мышьяка.



Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле:

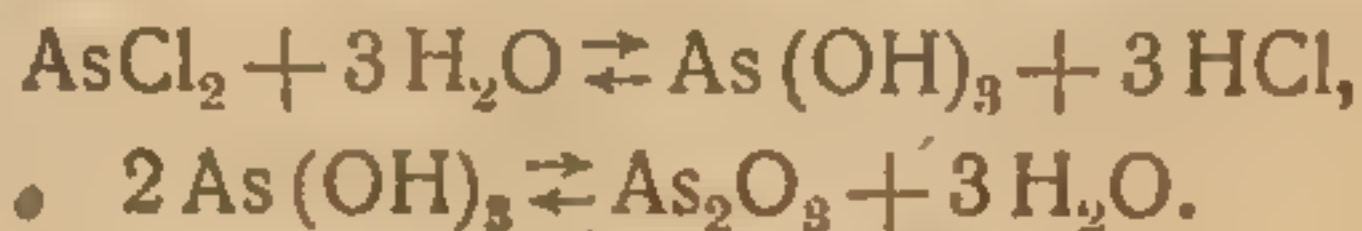
$$\lg p = 7,5183 - \frac{1720}{241,2 + t}$$

Изменение упругости паров с температурой показано на рис. 3.

Хлористый мышьяк легко растворяется в хлороформе, эфире, четыреххлористом углероде и многих других органических растворителях.

Водой хлористый мышьяк разлагается.

При действии небольшого количества воды образуется соединение состава  $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , представляющее собою хлорокись мышьяка  $\text{AsOCl} + \text{H}_2\text{O}$ ; избыток же воды разлагает хлористый мышьяк, по следующей схеме:



При прибавлении к кипящему хлористому мышьяку мышьяковистого ангидрида образуется хлорокись мышьяка:



С хлором хлористый мышьяк почти не соединяется, т. е. если и образуется пятихлористый мышьяк  $\text{AsCl}_5$ , то очень непрочно.

При действии сухого газообразного аммиака хлористый мышьяк образует твердые продукты — амид  $\text{As}(\text{NH}_2)_3$  и имид  $\text{As}(\text{NH})_3$  мышьяковистой кислоты (611).

Бромистый мышьяк  $\text{AsBr}_3$  образуется в виде кристаллического вещества, плавящегося при  $31^\circ$  и кипящего при  $221^\circ$ , при прямом действии брома на металлический мышьяк в растворе сероуглерода. Уд. вес бромистого мышьяка 3,66.

Подобным же образом получен кристаллический иодистый мышьяк  $\text{AsI}_3$ , имеющий уд. вес 4,39.

Фтористый мышьяк  $\text{AsF}_3$  получен при нагревании плавикового шпата, мышьяковистого ангидрида и серной кислоты в виде дымящейся бесцветной жидкости, кипящей при  $63^\circ$ , имеющей уд. вес 2,73 и очень легко разлагаемой водой.

Цианистый мышьяк  $\text{AsCN}_3$  образуется при нагревании в запаянном сосуде смеси металлического мышьяка, иодистого циана и сероуглерода. Это — аморфный бурый порошок, легко разлагаемый водой на мышьяковистый ангидрид и синильную кислоту (612).

Известен также роданистый мышьяк —  $\text{As}(\text{CNS})_3$  (613).

## § 50. Органические соединения мышьяка — их типы, характеристика и номенклатура (614 — 618).

После того как мысль о применении неорганических соединений мышьяка в качестве О. В. была оставлена, внимание исследователей воюющих стран было обращено на органические соединения мышьяка.

Из трех с половиной, примерно, тысяч органических соединений мышьяка, изученных к моменту войны, предстояло выбрать соединения, которые удовлетворяют совокупности всех требований, предъявляемых к боевым О. В.

Задача эта, однако, значительно обогатилась обширными и обстоятельными работами П. Эрлиха, произведшего в медицинских целях исследование о зависимости токсических свойств органических соединений мышьяка от их химической структуры.

Наиболее систематическое исследование органических соединений мышьяка с целью нахождения новых О. В. было произведено в Германии, которой и принадлежит инициатива применения этих соединений на полях сражений (впервые в 1917 году под Ньюпортом).



Ни одна область органических соединений не оказалась столь благодарной в отношении поисков в ней новых О. В., как область органических соединений мышьяка.

В результате всесторонних исследований над большим количеством мышьяковых соединений выбор остановился на следующих, наиболее удовлетворительных в отношении требований, предъявляемых к О. В.:

Алифатические арсины — метилдихлорарсин,  
этилдихлорарсин,  
хлорвинилдихлорарсин (льюисит).

Ароматические арсины — фенилдихлорарсин,  
дифенилхлорарсин,  
дифенилцианарсин.

Гетероциклические соединения — адамсит.

Можно, однако, с уверенностью сказать, что область органических соединений мышьяка таит в себе еще много возможностей в отношении синтеза новых О. В.

Поэтому естественно, что поиски новых О. В. в этой области энергично продолжаются и до сих пор.

В САСШ создан специальный комитет „National Research Council Subcommittee on Organic Arsenicals“, который в программу своей деятельности прямо включает задачу дальнейшего исследования органических мышьяковых соединений для нахождения и синтеза новых О. В. (619).

Только на основе изучения химии органических соединений мышьяка во всей ее совокупности могут быть достигнуты какие бы то ни было успехи в химии мышьяковых О. В.

Мышьяк является элементом пятой группы периодической системы, по характеру своих органических соединений во многом напоминает своих соседей по группе — азот и фосфор; однако, более металлический характер мышьяка обуславливает существенное различие.

В своих водородных соединениях, называемых арсинами, мышьяк совершенно аналогичен соединениям азота — аминам.

Название „арсины“ распространяется на все органические соединения мышьяка, могущие быть произведенными от „арсина“ — мышьяковистого водорода путем замены его водородов на те или иные элементы или органические группы.

В практике О. В. иногда принято называть арсинами все мышьяковые О. В.; однако, как легко видеть из структуры мышьяковых О. В., это верно по отношению ко всем О. В., за исключением хлористого фенарсазина (адамсита).

Существенное отличие арсинов от аминов заключается в том, что водород аминов в значительно меньшей степени способен замещаться электроотрицательными элементами и группами, чем водород, связанный с мышьяком в его органических соединениях.

Водород может быть замещен галоидами с образованием галоидных арсинов, кислородом — с образованием окисей арсинов, серой — с образованием арсинсульфидов и т. п. (см. табл. 41 и табл. 42).

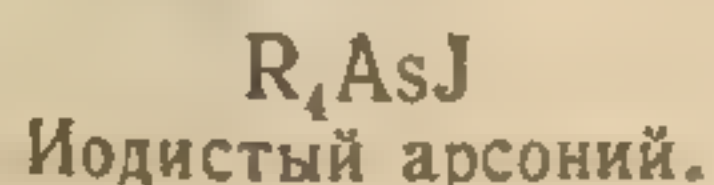
Если заменить в мышьяковистом водороде все атомы водорода на органические радикалы (алкильные или арильные), то совершенно аналогично соединениям азота получим:

$R_3As$   
Триалкил (арил) арсин.

$R_3N$   
Триалкил (арил) амин.



Наконец, путем присоединения иодистого алкила к этим соединениям можно получить арсониевые соединения по аналогии с аммониевыми:



В этих соединениях мышьяк является пятивалентным.

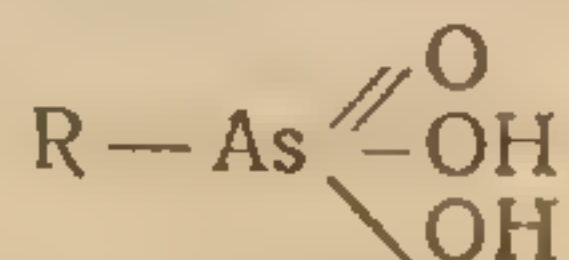
Мышьяк может быть пятивалентным и в ряде других соединений, образующихся, например, путем реакций присоединения к соединениям с трехвалентным мышьяком, как например:



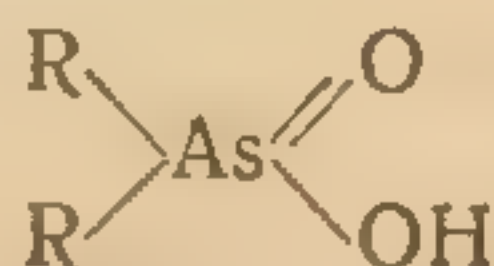
или непосредственно — другими путями.

Важнейшими из этих соединений с пятивалентным мышьяком являются арсоновые и арсиновые кислоты.

Арсоновыми называются такие кислоты, которые содержат один радикал и имеют структурную формулу (I), а арсиновыми — содержащие два радикала и имеющие структурную формулу (II):



(I)



(II)

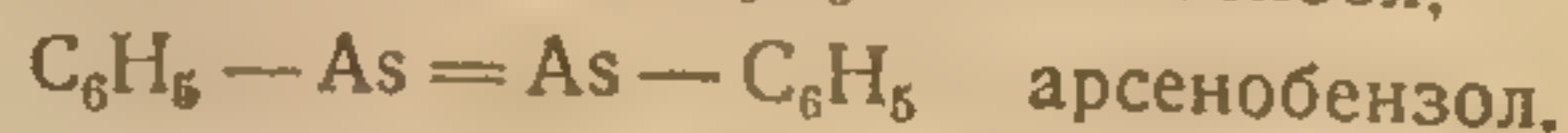
Это различие соблюдается не всегда. Часто кислоты этих двух типов называются арсиновыми — I — тогда алкил-(арил) арсиновая кислота, II — диалкил-(арил) арсиновая кислота.

Вобщем же, различие по количеству радикалов в органических соединениях мышьяка делается следующим путем. Количество радикалов делится на количество присутствующих в соединении атомов мышьяка. Если частное от этого деления = 1, то имеем первичные соединения, 2 — вторичные соединения, 3 — третичные и т. д.; больше 5 это частное быть не может, так как мышьяк более чем в пятивалентной форме неизвестен.

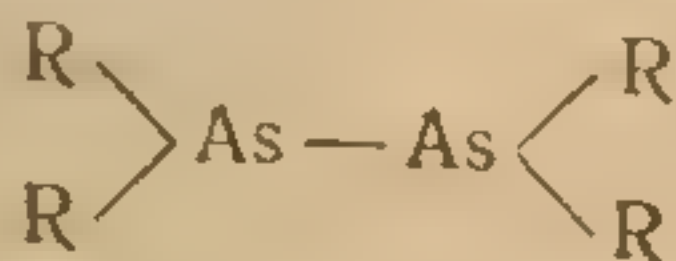
Очевидно, что в простейших случаях с одним атомом мышьяка количество радикалов непосредственно определяет порядок соединения: 1 радикал — первичные, 2 — вторичные и т. д.

Существуют и более сложные соединения, где два и более атомов мышьяка связываются друг с другом.

Это связывание может происходить при помощи двойной связи, подобно тому как в соединениях азота, причем такие соединения по аналогии с азосоединениями называются арсеносоединениями:



Подобные соединения по сказанному выше являются первичными. Связывание может происходить при помощи ординарной связи:



Такие соединения называются диарсиновыми, а иногда какодиловыми. Они являются вторичными соединениями.

Название «какодиловые соединения» является старым названием, происходящим от названия радикала «какодил (Kd)», присвоенного диметиловому мышьяковому остатку  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ . Поэтому, например  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  иногда называют хлористым какодилом,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  — окисью какодила и т. д.



ТАБЛИЦА 41.

Структурные типы органических соединений мышьяка алифатического ряда.

| Соединения трехвалентного мышьяка   |  |                                 | Соединения пятивалентного мышьяка   |   |  |  |                                 |
|---|--|---------------------------------|---|---|--|--|---------------------------------|
| Первичные   | Вторичные  | Третичные                       | Первичные   | Вторичные   | Третичные  | Четверичные<br>Арсониевые                | Пятиричные                      |
| $\text{RAsH}_2$<br>Арсины<br>$\text{RAsX}_2$<br>Галогидн. арс.<br>$\text{RAsO}$<br>Окиси арсинов<br>$\text{RAsS}$<br>Арсинсульфиды<br>$\text{RAs} = \text{AsR}$<br>Арсиносоединения<br>$\text{RAs(CN)}_2$<br>Цианистые арсины | $\text{R}_2\text{AsH}$<br>Арсины<br>$\text{R}_2\text{AsX}$<br>Галогидн. арс.<br>$(\text{R}_2'\text{As})_2\text{O}$<br>Окиси арсинов<br>$(\text{R}_2\text{As})_2\text{S}$<br>Арсинсульфиды<br>$\text{R}_2\text{As} - \text{AsR}_2$<br>Диарсины<br>$\text{R}_2\text{AsCN}$<br>Цианистые арсины | $\text{R}_3\text{As}$<br>Арсины | $\text{RAsX}_4$<br>Галогидн. арс.<br><br>$\text{RAsS}_2$<br>Арсинсульфиды<br><br><br><br>$\text{RAsO(OH)}_2$<br>Арсоновые кислоты | $\text{R}_2\text{AsX}_3$<br>Галогидн. арс.<br><br><br><br><br>$\text{R}_2\text{AsO(OH)}$<br>Арсиновые кислоты | $\text{R}_3\text{AsX}_2$<br>Галогидн. арс.<br>$\text{R}_3\text{AsO}$<br>Окиси арсинов<br>$\text{R}_3\text{AsS}$<br>Арсинсульфиды<br><br><br>$\text{R}_3\text{As(OH)X}$<br>Оксигалогидные арсины<br>$\text{R}_3\text{AsCNX}$<br>Цианогалогидн. арсины | $\text{R}_4\text{AsX}$<br>Галогидн. арс. | $\text{R}_5\text{As}$<br>Арсины |

R — Алифатический радикал.  
 X — галогиды (хлор, бром, иод).



### Структурные типы органических соединений мышьяка ароматического ряда.

R — ароматический радикал.  
X — галоиды (хлор, бром, иод).



Все указанное относится в равной степени к органическим соединениям мышьяка как алифатического, так и ароматического ряда.

Соединения ароматического ряда, как правило, более прочны; арилные радикалы связаны с атомом мышьяка значительно более крепко, чем алкильные. По своим главнейшим структурным типам оба ряда представляют большое сходство (сравн. табл. 41 с табл. 42).

К ароматическому ряду органических соединений мышьяка относится громадное количество соединений, образующихся путем введения различных замещающих групп в ядро этих соединений. Номенклатура этих замещенных не представляет никаких отличий от общепринятой.

Что касается ряда гетероциклических соединений мышьяка, то этот ряд развился лишь за последнее десятилетие и является весьма мало систематизированным.

Необходимые общие данные об этих соединениях будут даны при рассмотрении О.В., относящихся к этому ряду соединений.

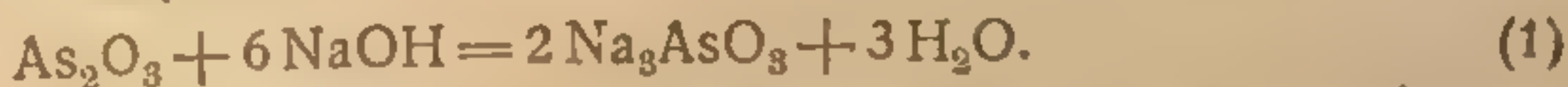
### § 51. Алифатические мышьяковые соединения (арсины).

МЕТИЛДИХЛОРАРСИН  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ . Молекулярный вес 161.

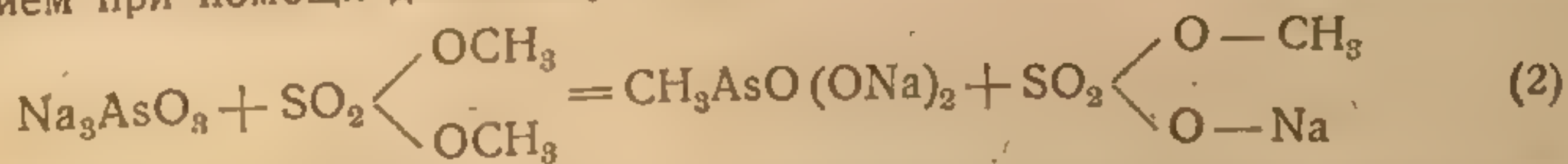
Способы получения.

Химическая сущность процесса, осуществленного САСШ, заключается в следующем (620, 198).

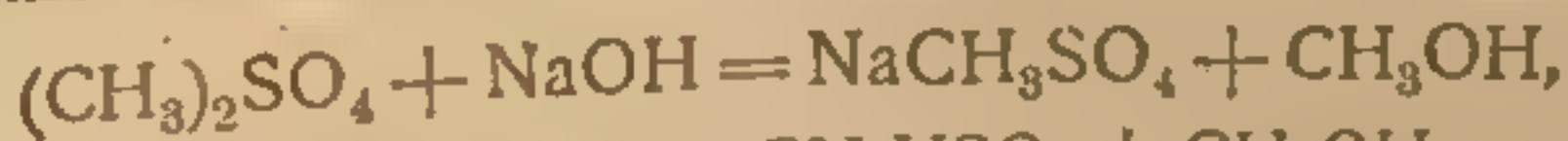
Мышьяковистый ангидрид растворяется в едком натре до образования мышьяковистокислого натрия:



Получающаяся соль переводится в динатриевую соль метиларсоновой кислоты (так называемый „арренал“, имеющий применение в медицине) метилированием при помощи диметилсульфата:



Однако не весь диметилсульфат используется в этой реакции; часть его подвергается разложению на основе следующих побочных реакций:

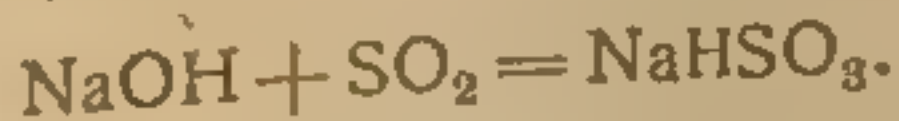


Эти продукты разложения, хотя и содержат метильную группу, но не способны метилировать мышьяковистокислый натрий.

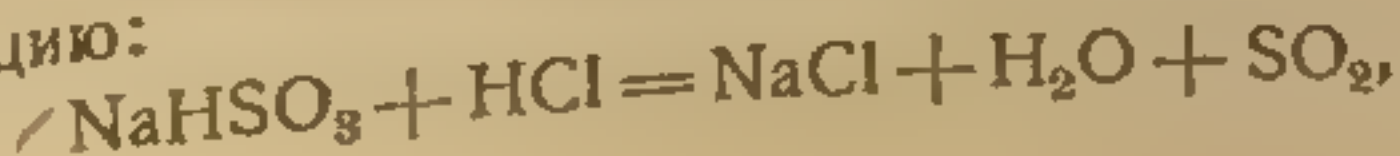
Динатриевая соль метиларсоновой кислоты подвергается затем восстановлению при помощи сернистого ангидрида, при чем образуется окись метиларсина:



В этой реакции, как результат действия сернистого газа на избыток едкого натра, присутствующего в реакционной смеси, образуется бисульфит:



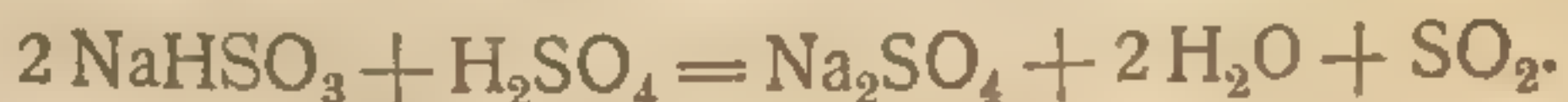
Этот продукт должен быть удален, так как в противном случае, при последующей стадии процесса (см. реакцию 4) прибавление хлористого водорода вызовет реакцию:





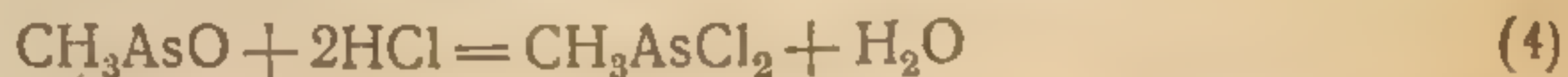
и выделяющийся сернистый газ будет увлекать образующийся метилдихлорарсин.

Поэтому к реакционной смеси предварительно прибавляется серная кислота, вызывающая разложение бисульфита по реакции:



Происходящее выделение сернистого газа в этой стадии процесса не приносит вреда.

Следующая стадия процесса заключается в действии хлористого водорода на окись метиларсина, при чем образуется метилдихлорарсин:



Техническое осуществление процесса заключалось в следующем.

В железном котле, снабженном мешалкой, производилось растворение едкого натра в воде и к раствору прибавлялся мышьяковистый ангидрид. Реакция (1) начинается при  $70^\circ$ . Полученный мышьяковистокислый натрий переводится в реактор А (см. рис. 111), снабженный мешалкой и соединенный с вертикальным свинцовым холодильником *K* и сосудах *L* и *L'*, для контроля отходящих газов. В реактор из стоящего на весах сосуда *C* при непрерывном помешивании поступал диметилсульфат.

В происходящей при этом в реакторе А реакции метилирования (2) температура поддерживалась около  $85^\circ$ . Об окончании реакции судили по понижению температуры и по результатам титрования смеси.

По окончании реакции смесь охлаждалась до  $50-55^\circ$  и в нее из баллонов *D* и *D'*, стоящих на весах, пропускался сернистый газ (реакция 3) до прекращения поглощения газа. После этого температуру смеси подымали до  $65^\circ$  и в реактор подавали серную кислоту; приливание серной кислоты велось постепенно, ибо в противном случае, при быстром вводе серной кислоты, бисульфит натрия разлагается почти мгновенно и, вследствие выделяющегося газа, жидкость в реакторе начинает сильно пениться.

Хлористый водород, необходимый для реакции (4), получался в котле В, окруженном паровой рубашкой и снабженном мешалкой, из смеси поваренной соли и серной кислоты при  $100^\circ$ . Серная кислота подается системой из монжю *E*, насоса *F*, мерника *G* и трубы *C*. Хлористый водород подавался по трубе *a* до тех пор, пока кислотность реакционной смеси не оставалась постоянной, в чем убеждались титрованием реакционной смеси едким натром. К концу пропускания хлористого водорода температуру подымали до  $85^\circ$ .

От правильного ведения этой операции зависел выход продукта. Хлористый водород должен был пропускаться в реакционную смесь таким образом, чтобы его избыток составлял около 20%. Этим достигалось, во-первых, образование постоянно кипящей смеси, которая перегоняется без разложения, во-вторых это препятствовало обратному течению реакции (4).

По окончании операции пропускания хлористого водорода кран *d*, соединяющий реактор А с холодильником *K*, запирался и открывался кран *l*, соединяющий реактор с перегонной колонной *M*. В рубашку реактора пускался пар и при  $95-99^\circ$  из реактора отгонялась большая часть жидкости. При  $106^\circ$  отгонка заканчивалась.

Перегонная жидкость, поступающая в приемник *N*, состояла из двух слоев: нижний слой—метилдихлорарсина и верхний слой—постоянно кипящей соляной кислоты. Из последней выделялось значительное количество метилдихлорарсина путем прибавления насыщенного раствора хлористого кальция.

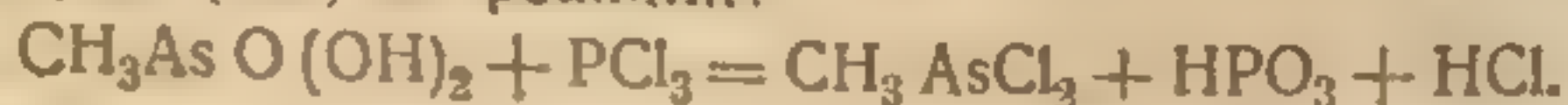
Сырой метилдихлорарсин подвергался перегонке. Сначала собирали погон, состоящий главным образом из метилового спирта и небольшого количества



сояной кислоты. Когда удельный вес отгона достигал 1,71, меняли приемник и при температуре 129—132° собирали почти чистый метилдихлорарсин.

Главным моментом рассмотренного процесса производства метилдихлорарсина является получение натриевой соли метиларсоновой кислоты, так как дальнейшее ее превращение в метилдихлорарсин уже не представляет затруднений, как ясно из приведенных ранее реакций.

Можно также перейти от метиларсоновой кислоты к метилдихлорарсину, минуя стадию восстановления кислоты в окись, если действовать на метиларсоновую кислоту треххлористым фосфором (621) по реакции:



Однако такое ведение процесса менее удобно, так как наряду с этой реакцией идет побочная реакция за счет действия выделяющегося хлористого водорода на метиларсоновую кислоту:

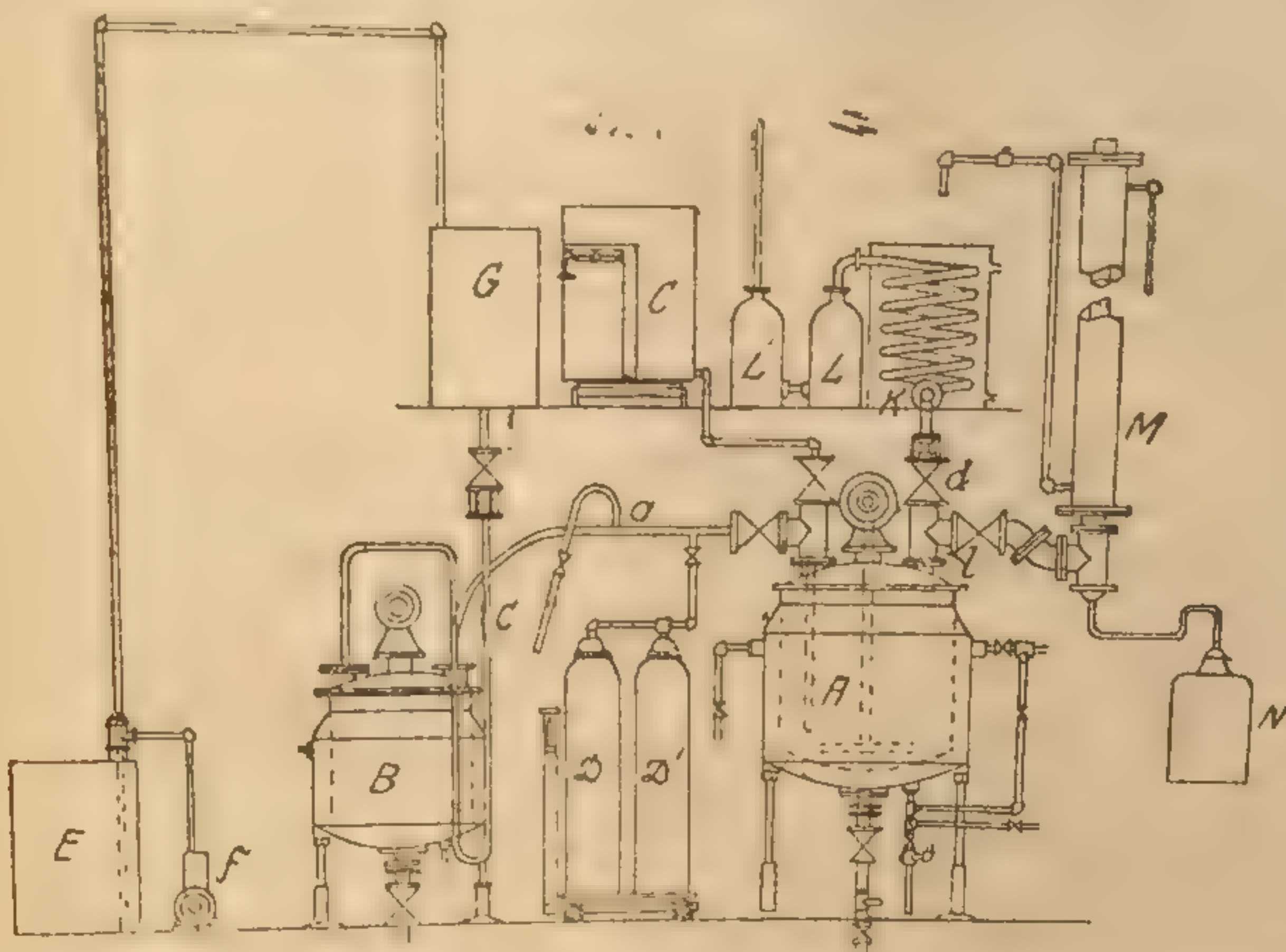
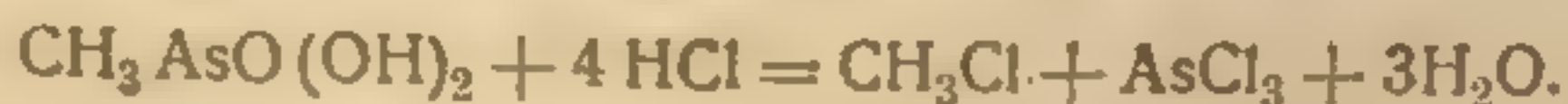


Рис. 111. Американская установка для получения метилдихлорарсина.

Как указывалось выше, метилирование мышьяковистокислого натрия при помощи диметилсульфата является невыгодным, так как только одна метильная группа оказывается использованной.

Естественно, возникает вопрос о метилировании (или вообще алкилировании) мышьяковистокислого натрия при помощи соединений, содержащих одну метильную группу — галоидных алкилов.

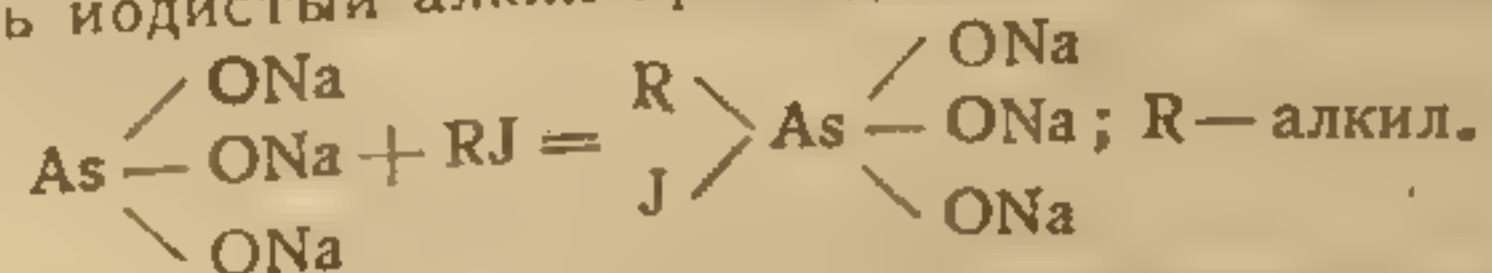
В лаборатории и, повидимому, в промышленности, это оказывается вполне возможным.

Вопросу посвящена обширная литература.

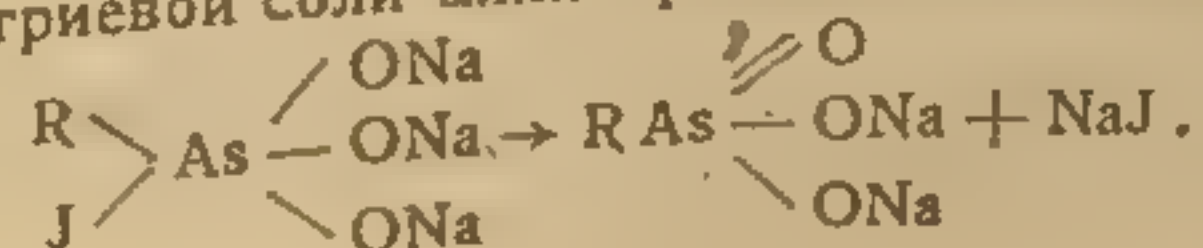
Еще в 1883 году Мейер предложил для получения алкиларсоновых кислот следующую реакцию взаимодействия между мышьяковистокислым натрием и иодистым алкилом:

протекающую в две ступени (622).

В первую ступень иодистый алкил присоединяется к мышьяковистокислому натрию,

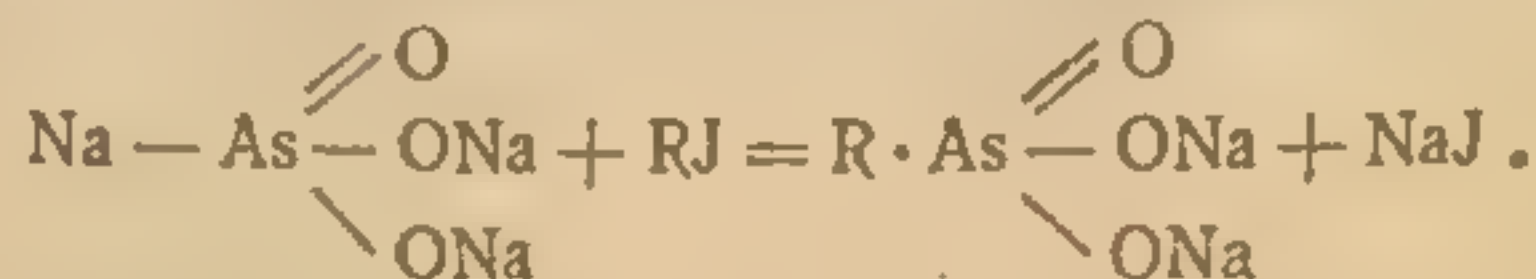


Во вторую ступень этот промежуточный продукт отдает одну молекулу иодистого натрия с образованием натриевой соли алкиларсоновой кислоты:





Аугер, касаясь механизма Мейеровской реакции, полагает, однако, что мышьяковистокислый натрий реагирует не по приведенной выше формуле, а по таутомерной (623). Тогда, при взаимодействии с иодистым алкилом, происходит простейшая реакция замены атома натрия, связанного с мышьяком, на алкильный радикал:



Изучение условий реакции Мейера (624–627) показало, что

- 1) большое значение имеет среда, в которой ведется реакция — лучшей является водно-спиртовая среда;
- 2) замена мышьяковистокислого натрия соответствующей солью калия дает значительное улучшение выхода;
- 3) в реакцию необходимо брать избыток галоидного алкила и избыток щелочи;
- 4) скорость реакции может быть значительно увеличена, если ее вести при сильном помешивании, охлаждении и под давлением;
- 5) при соответствующем подборе условий в реакцию можно брать также бромистые и хлористые алкилы (см. этилдихлорарсин).

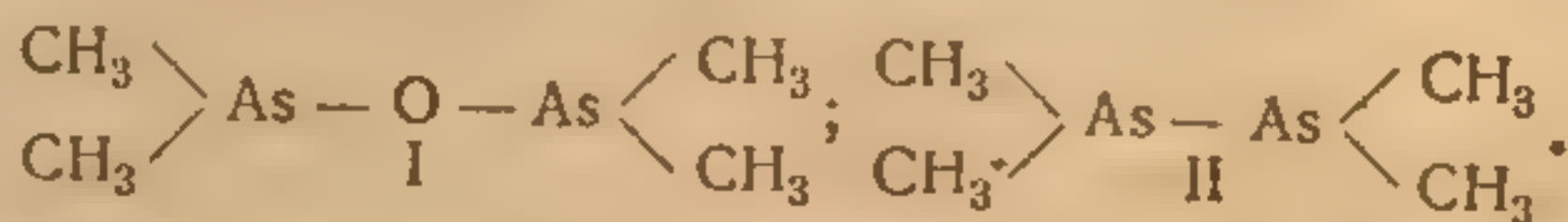
Метилдихлорарсин может быть получен также по способу, в котором исходят из диметилхлорарсина, подвергая его нагреванию до 220° (под давлением) с треххлористым мышьяком.

Реакция выражается уравнением:

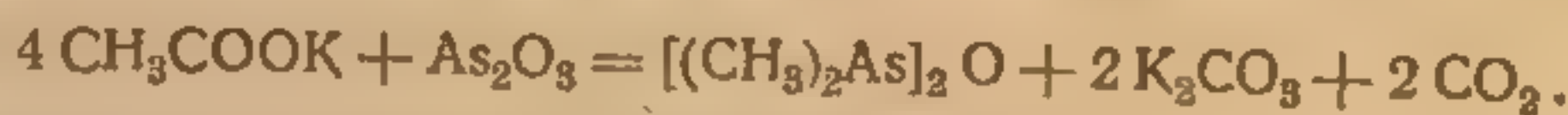


Хотя выход по указанной реакции не очень значителен, но принимая во внимание, что диметилхлорарсин может быть легко получен из малоценной „жидкости Кадэ“, способ этот не лишен практического интереса.

Жидкость Кадэ, названная таким образом по фамилии открывшего ее химика, представляет собой смесь окиси какодила (I) и какодила (II):



Она получается при перегонке мышьяковистого ангидрида с уксуснокислым калием по уравнению (628):

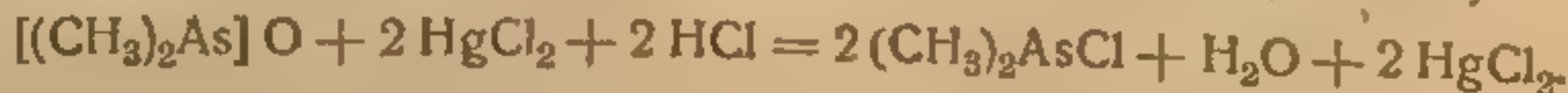


Попутно происходит реакция восстановления, благодаря чему, в качестве побочного продукта, образуется какодил.

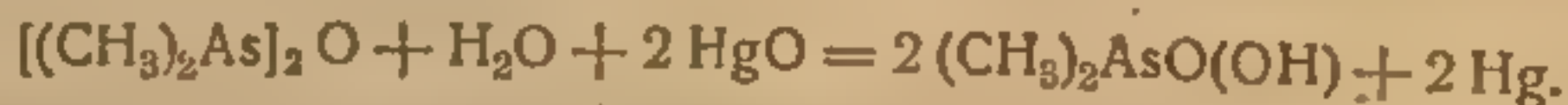
Жидкость Кадэ, благодаря присутствию какодила, обладает способностью к самовозгоранию на воздухе.

Для получения диметилхлорарсина из жидкости Кадэ существует ряд методов.

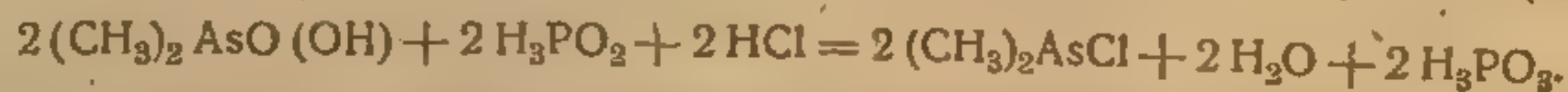
Один из них заключается в перегонке сырой жидкости Кадэ с концентрированной соляной кислотой в присутствии сулемы или хлорного железа (629, 630):



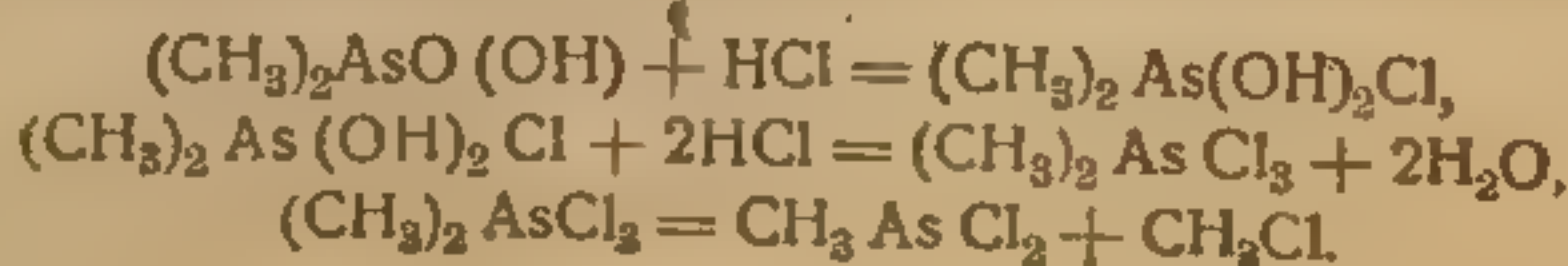
Можно также подвергнуть сырую жидкость Кадэ перегонке в струе углекислоты и затем окислить ее в водном растворе окисью ртути в диметиларсиновую кислоту по уравнению (631):



Диметиларсиновая кислота легко переводится затем в диметилхлорарсин восстановлением ее солянокислого раствора фосфорноватистой кислотой при 50° (632, 621) по реакции:



Диметиларсиновая кислота или, лучше, ее натриевая соль могут быть переведены непосредственно в метилдихлорарсин нагреванием с соляной кислотой (633, 634). Процесс протекает по схеме:





### Свойства метилдихлорарсина.

Физические свойства. Метилдихлорарсин — бесцветная, прозрачная, недымящая жидкость с т. к.  $133^{\circ} 760 \text{ мм}$ ,  $71^{\circ} 100 \text{ мм}$ ,  $55^{\circ} 50 \text{ мм}$ ,  $37^{\circ} / \text{мм}$ . Удельный вес при  $20^{\circ}$  — 1,838. Коэффициент расширения — 0,00102.

Упругость паров ( $p$ ) в мм ртутн при различных температурах ( $t^{\circ}$ ):

| $t^{\circ}$ | — 17 | — 15 | 0    | 15   | 25    | 35    |
|-------------|------|------|------|------|-------|-------|
| $p$         | 0,53 | 0,67 | 2,17 | 5,94 | 10,83 | 19,33 |

Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 8,6944 - \frac{2281,7}{273 + t}.$$

Графическое изображение изменения упругости паров с температурой — см. рис. 3.

Летучесть при  $20^{\circ}$  (определенная опытом) — 74 440 мг/куб. м.

Химические свойства. Метилдихлорарсин гидролизуется водою по уравнению:

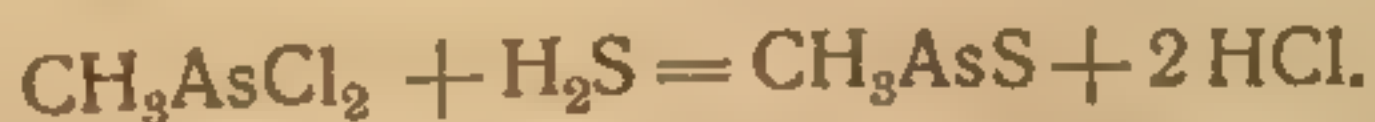


В присутствии едких или углекислых щелочей гидролиз протекает значительно быстрее, по уравнениям:



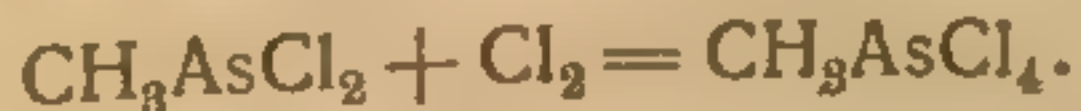
При гидролизе образуется окись метиларсина в виде кристаллического тела с т. пл.  $95^{\circ}$ , обладающего неприятным запахом и сильными токсическими свойствами.

При действии сероводорода на метилдихлорарсин образуется метиларсинсульфид по реакции:



Метиларсинсульфид обладает сильной ядовитостью, но только слабым кожным действием.

Метилдихлорарсин поглощает хлор при  $-10^{\circ}$  с образованием метилтетрахлорарсина:



При действии сухого аммиака на метилдихлорарсин (равно как и все первичные галоидные арсины) происходит количественное отщепление галоидов с образованием полимерных имидов ( $\text{RAs} = \text{NH}$ )X (635).

Метилдихлорарсин энергично разлагается магнием и цинком в присутствии воды с образованием водорода, метиларсина и полимера  $(\text{CH}_3\text{As})\text{X}$ .

В сухом состоянии метилдихлорарсин, лишенный свободной соляной кислоты, не действует на железо и цинк.

По характеру своего раздражающего действия метилдихлорарсин аналогичен этилдихлорарсину. В литературе подчеркивается также нарывное действие метилдихлорарсина. Наименьшая концентрация метилдихлорарсина, переносимая в течение 1 минуты, — 25 мг/куб. м.



Точных данных о применении метилдихлорарсина в минувшую войну нет. Известно лишь, что к концу войны он готовился в больших количествах в САСШ.

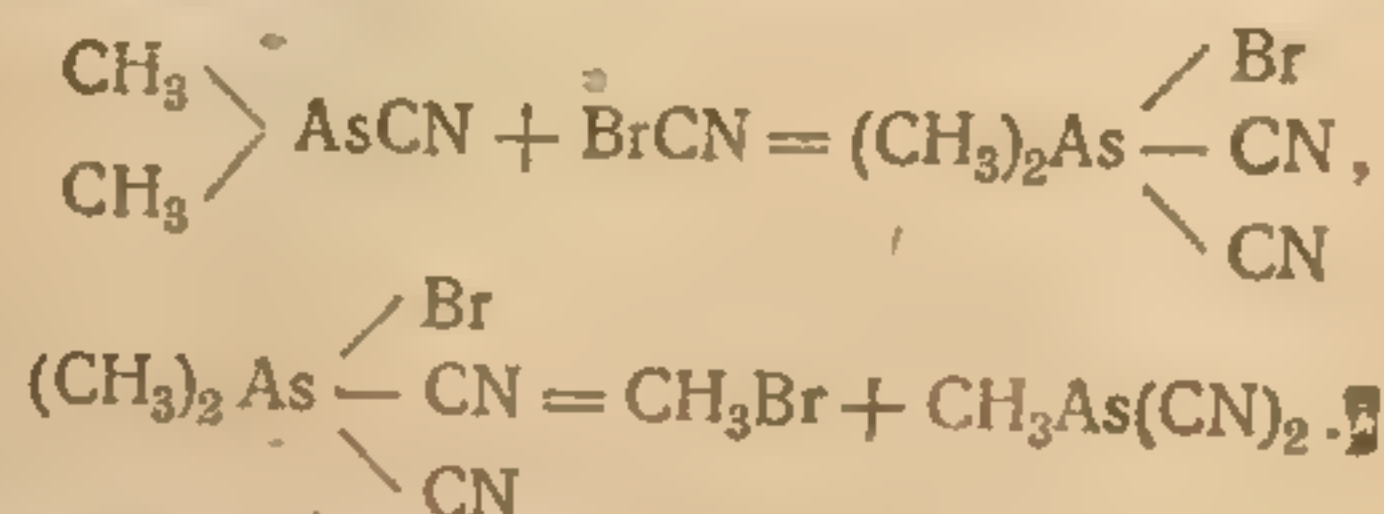
### ГОМОЛОГИ, АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ МЕТИЛДИХЛОРАРСИНА.

Ближайший гомолог метилдихлорарсина — этилдихлорарсин, является боевым О.В. и будет подробно рассмотрен ниже.

Н-бутилдихлорарсин  $C_4H_9AsCl_2$  получается в виде тяжелого масла с т. к. 192—194°, при восстановлении солянокислого раствора н-бутиларсоновой кислоты при помощи сернистого газа (627).

Изоамилдихлорарсин  $C_5H_{11}AsCl_2$  получается в виде жидкости с т. к. 88,5—91,5/15 мм при действии треххлористого фосфора на изоамиларсоновую кислоту. Обладает очень сильными раздражающими свойствами (636).

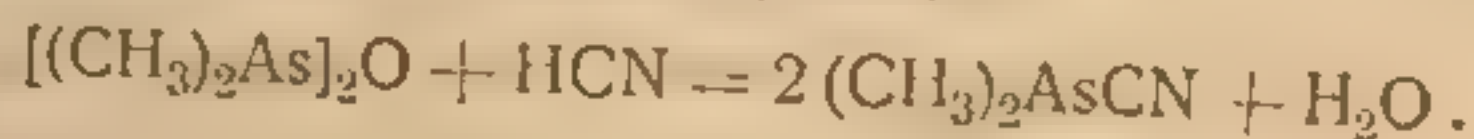
Метилдицианарсин  $CH_3As(CN)_2$  не может быть получен обычными методами действия цианистого калия на галоидные арсины, а получается действием бромистого циана на диметилцианарсин (637) по реакциям:



Последняя реакция происходит при нагревании.

Метилдицианарсин (т. пл. 115,5—116,5°) весьма непрочное тело, легко разлагающееся при нагревании (до 118°) или при действии влажности с выделением синильной кислоты.

Диметилцианарсин  $(CH_3)_2AsCN$  легко получается действием синильной кислоты или цианистой ртути на окись какодила (629) по реакции:



Продукт представляет собою кристаллы (т. пл. 33°, т. к. 140°), возгоняющиеся при обыкновенной температуре. Легко окисляется на воздухе и сгорает фиолетовым пламенем при небольшом нагревании.

Хотя рассмотренные цианистые соединения и обладают очень высокой токсичностью, но не могут быть применены в качестве О. В., в виду их нестойкости.

Диметилроданарсин  $(CH_3)_2AsCNS$  получается действием роданистого натрия на диметилхлорарсин в виде бесцветного масла. Обладает раздражающими свойствами (632).

О получении диметилхлорарсина  $(CH_3)_2AsCl$  (т. к. 106,5—107°) уже сообщалось выше. Токсичность его меньше, чем у первичного галоидного арсина.

Диметилбромарсин  $(CH_3)_2AsBr$  готовится аналогично диметилхлорарсину (т. к. 128—129°) (629, 638).

Токсичность указанных диметилгалоидоарсинов меньше, чем у метилгалоидоарсинов. Токсичность бромпроизводного меньше токсичности хлорпроизводного.

Диметилфторарсин готовится аналогично диметилбромарсину (629). Сильно разъедает металлы.

Необходимо также отметить метиларсин  $CH_3AsH_2$ , представляющий собой при комнатной температуре газ (т. к. —2°). Он получается восстановлением метиларсоновой кислоты амальгамой цинковой пылью и соляной кислотой в отсутствии доступа воздуха (625, 639).

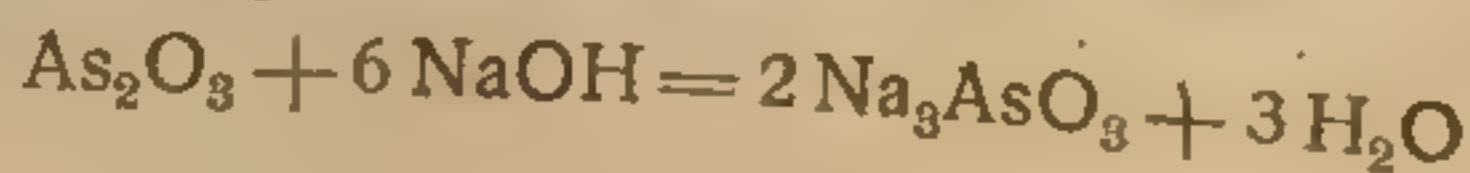
Он представляет собою исключительно токсичное вещество, но в виду нестойкости (легкой окисляемости кислородом воздуха) не может быть применен в качестве О. В.

### ЭТИЛДИХЛОРАРСИН $C_2H_5AsCl_2$ . Молекулярный вес 175.

#### Способы получения.

Германский способ производства основан на реакции Мейера. Химическая сущность процесса состоит в следующем (198).

Мышьяковистый ангидрид (1 ч.) растворяется в едком натре (8 ч.) с образованием мышьяковистокислого натра:



(1)

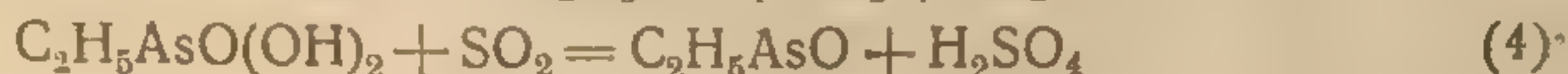


Последний подвергается действию хлористого этила (15 ч.). Происходящая при этом реакция выражается уравнением:

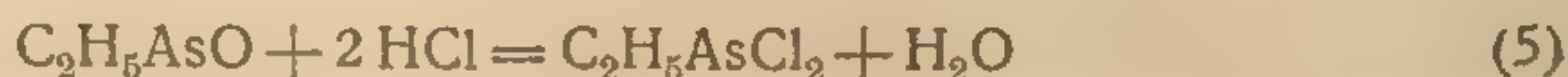


После нейтрализации серной кислотой раствор пересыщается сернистым ангидридом и нагревается до 80°, при чем выпадает окись этиларсина.

Эта часть процесса выражается уравнениями:



Полученная окись действием хлористого водорода переводится в этилди-хлорарсин:



В технике получение этилди-хлорарсина осуществляется следующим образом (198).

Операция производится в горизонтальном автоклаве, окруженном паровой рубашкой и снабженном горизонтальной мешалкой с чугунными лопастями, вращающейся со скоростью 60—70 оборотов в минуту. В автоклав вводится 3 мол. белого мышьяка и 8 мол. 55%-ного едкого натра, получаемого растворением твердого едкого натра в обыкновенных щелоках (реакц. 1). Затем вводится удвоенное против теории количество хлористого этила (реакц. 2). Прибавление хлористого этила производится 3 или 4 раза каждые 2 часа. Давление в автоклаве доходит до 10—12 и даже до 15 атмосфер.

Когда весь хлористый этил введен в автоклав, автоклав нагревается в течение 12—14 часов при температуре 90—95°. Ход реакции зависит главным образом от энергичного размешивания. Когда давление падает от 6—7 атм., отгоняются спирт и эфир, образующиеся в качестве побочных продуктов реакции. Затем серут пробу из автоклава и титруют ее иодом. Если имеется еще значительный избыток мышьяковистой кислоты, то добавляется в автоклав еще некоторое количество хлористого этила.

Для растворения образовавшейся в автоклаве натриевой соли этиларсоновой кислоты в автоклав добавляется вода до заполнения всего автоклава. Раствор под давлением переводится в резервуар. После этого автоклав снова заполняется на  $\frac{3}{4}$  водой и этот новый раствор также переводится в резервуар. Только в результате такого двукратного заполнения автоклава водой можно рассчитывать на полное растворение указанной выше соли.

Немецкие установки состояли из автоклавов, обрабатывавших по 660 кг белого мышьяка на операцию, и 6 автоклавов, обрабатывавших по 330 кг белого мышьяка на каждую операцию. На каждом автоклаве можно было произвести 5 операций за 6 дней.

Восстановление натриевой соли этиларсоновой кислоты производилось следующим образом.

После того как раствор натриевой соли этиларсоновой кислоты нейтрализован разбавленной серной кислотой (реакц. 3), его нагнетают вверх башни высотой 6—7 м. Раствор, стекая с этой высоты, насыщается током сернистого газа, подаваемого из пиритных печей. Насыщенный газом раствор под давлением нагнетается в деревянные освинцованные чаны, снабженные мешалками. Реакция происходит при температуре 60—70°, причем окись этиларсина осаждается в виде масла. 130 кг белого мышьяка дают до 100 кг окиси этиларсина.

Окись этиларсина может перерабатываться в этилди-хлорарсин на месте или направляться на другой завод в вагонах-цистернах.



Превращение окиси этиларсина в этилдихлорарсин (реакция 4) производилось в чане, облицованном плитками, емкостью в 5 000 литров, снабженном освинцованной мешалкой и охлаждаемом в баке с циркулирующей водой. В таком чане обрабатывалось до 4 000 кг окиси этиларсина. К означенному количеству окиси этиларсина прибавляется около 500 л водного раствора соляной кислоты, оставшейся от предыдущей операции. Затем в чан через 6 стеклянных трубок вводится газообразный хлористый водород, получаемый в сульфатных печах и пропускаемый для осушки через серную кислоту. Температура в реакторах медленно поднимается до 90—95°. Объем массы увеличивается, и поглощение хлористого водорода—полное в начале—затем становится неполным. Избыток хлористого водорода выводится из чана по гончарной трубе в гончарный холодильник, а оттуда в туриллы для поглощения. Кислотность воды в первой турилле, увеличение объема жидкости в чане и повышение температуры указывают на окончание реакции, продолжающейся 40 часов. По окончании реакции чан охлаждают до 30° и останавливают мешалку. Этилдихлорарсин оседает на дне и засасывается в перегонный куб, где подвергается осушке при 60°, а затем перегонке.

3500 кг окиси этиларсина дают 4400 кг этилдихлорарсина.

Схема производства этилдихлорарсина дана на рис. 112.

Хлористый этил, необходимый для производства этилдихлорарсина, в технике может быть получен несколькими путями (640).

Чаще всего он получается из этилового алкоголя и соляной кислоты по реакции:



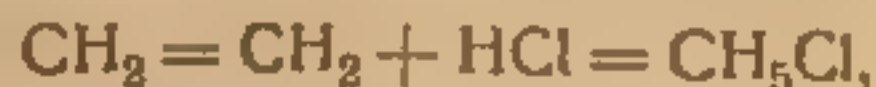
Реакция производится в автоклавах или в реакторах обычного типа.

Процесс получения в автоклавах заключается в следующем.

В освинцованный автоклав емкостью в 250 л вводится смесь молекулярных количеств этилового спирта и концентрированной соляной кислоты. Затем автоклав нагревается до 110—120°. По окончании главной реакции автоклав нагревают еще в течение 2—4 часов до 120—125°, затем охлаждают его до 60° и открывают. Отходящие пары хлористого этила проходят сначала через сосуд с водой, где очищаются от кислоты и спирта, затем через набитые камнями колонны, где сгущаются более высококипящие примеси, и, наконец, через холодильник направляются в перегонный куб. Перегонный куб нагревается горячей водой. Отходящие пары промываются в низких освинцованных ящиках, наполненных серной кислотой, и снова сгущаются в холодильниках, охлаждаемых льдом.

В производстве можно обойтись и без автоклавов, если вводить в реакцию хлористый цинк или хлористый кальций, играющие роль водоотнимающих средств. В этом случае на 75 кг спирта и 200 кг соляной кислоты (22°В) берется 64 кг хлористого кальция. Можно работать без давления также и в том случае, если брать в реакцию значительный избыток соляной кислоты.

В последнее время начинает развиваться способ получения хлористого этила из этилена или этилен-содержащих газов и хлористого водорода по реакции:



в присутствии катализаторов и под давлением. В качестве катализаторов служат алюминиевые стружки, хлористый алюминий, хлорное железо, древесный уголь, хлористый висмут и др.

Хлористый этил имеет т. к. 12,5° и уд. вес при 0°—0,921. Критическая температура его 182, критическое давление 51 атм. Пары его горят зеленым пламенем. Растворим в воде и отчасти в концентрированной серной кислоте.

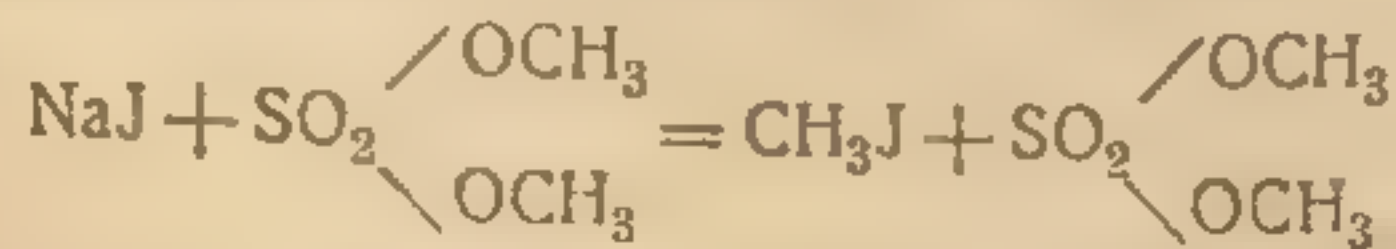
Остальные известные способы получения этилдихлорарсина не могут иметь большого практического значения.

Так, в приведенном выше процессе хлористый этил может быть заменен иодистым этилом (611), что, разумеется, дороже.

Кроме того, в этом случае, прежде чем подвергнуть этиларсоновую кислоту восстановлению в окись и обработке хлористым водородом, иодистый натрий должен быть удален, так как в проигранном случае в кислой среде иодистый натрий будет реагировать с окисью этиларсина, давая этилдиодарсин.



Для этого после нейтрализации смеси серной кислотой к ней прибавляется диметилсульфат, который реагирует с иодистым натрием, по уравнению:



Иодистый метил отгоняется, а остающаяся метилосерная кислота не мешает дальнейшему ходу процесса, выражаемому уравнениями (3) и (4) предыдущего процесса.

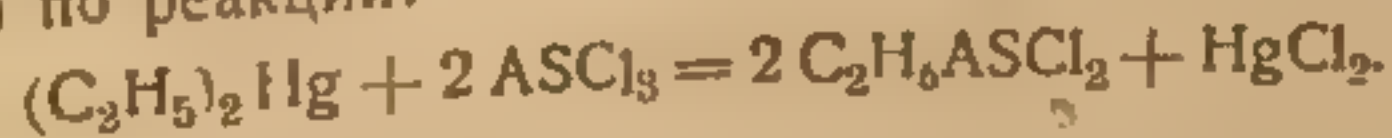
Можно не выделять иодистого натрия и вести процесс на образование этилдиодарсина. Последний при обработке его бензольного раствора хлористым кальцием и безвод-



Рис. 112. Схема производства этилдихлорарсина.

ной содой переходит в окись этиларсина, которая затем обычным путем переводится в этилдихлорарсин (642).

Этилдихлорарсин может быть получен также при нагревании деэтил-ртути с хлористым мышьяком (643) по реакции:



#### Свойства этилдихлорарсина.

Этилдихлорарсин — прозрачная бесцветная жидкость с приятным фруктовым запахом. Т. к. 150—153°. Т. пл. лежит около 65°. Уд. вес 1,68. Коэффициент расширения 0,0011. Поверхностное натяжение 47,9.

Летучесть при 0° 6510 мг/куб. м, при 20° — 20 000 мг/куб. м, при 25° — 27 200 мг/куб. м.

Упругость паров при 21,5° — 2,29 мм.

Этилдихлорарсин легко растворим в бензоле, ацетоне, алкоголе, циклогексане и других органических растворителях, а также отчасти — в воде.



В отношении своих химических свойств этилдихлорарсин вполне аналогичен метилдихлорарсину.

Скорость реакции гидролиза приблизительно одна и та же; гидролиз протекает в том же направлении.

При гидролизе, ограниченном количеством воды, наступает равновесие, отвечающее содержанию в водном растворе 10—15% HCl.

Водные растворы этилдихлорарсина поглощают кислород воздуха. В нерастворенном состоянии этилдихлорарсин окисляется на воздухе крайне медленно.

Этилдихлорарсин в сухом состоянии и даже при незначительном содержании влаги на железо не действует при температуре ниже 50°. Однако, сильно разъедает латунь.

Этилдихлорарсин применялся в конце минувшей войны немцами, главным образом, в смесях с другим О. В. — дихлорметилловым эфиром.

О. В. это обладает раздражающим действием и отчасти действует на кожу.

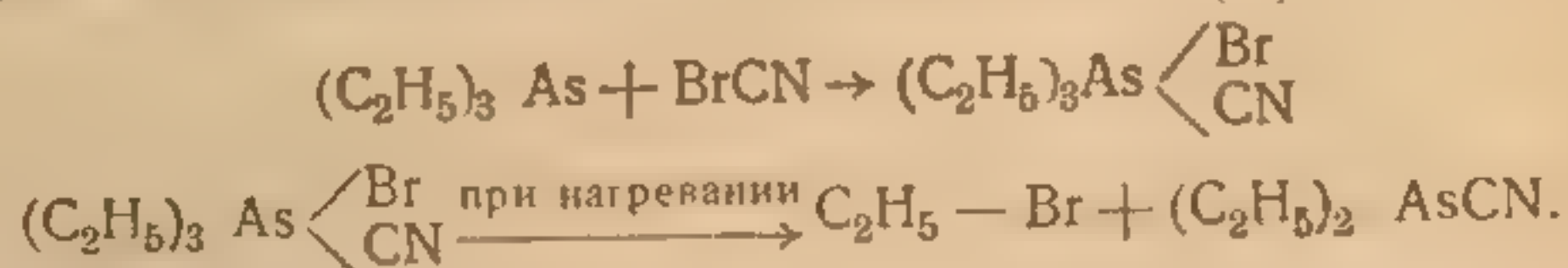
### ГОМОЛОГИ, АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ ЭТИЛДИХЛОРАРСИНА.

Этилдибромарсин  $C_2H_5AsBr_2$  может быть получен на основе реакции Мейера при замене в реакции (4) хлористоводородной кислоты на бромистоводородную.

Он представляет собою маслянистую жидкость с т. к. 192°. Раздражающие его свойства меньше, чем у хлористого соединения.

Оксиэтилдихлорарсин  $(C_2H_5O)AsCl_2$  (т. к. 145—146°) образуется при действии этилата натрия на хлористый мышьяк. Очень легко разлагается водой (642).

Диэтилцианарсин  $(C_2H_5)_2AsCN$  (т. к. 110°, 12 мм) получается на основе следующих реакций (643):



Подобным же образом получен диизобутилцианарсин (644).

Триэтиларсин  $(C_2H_5)_3As$  (т. к. 140°/736 мм) может быть получен разнообразными способами, из которых лучшим является действие хлористого мышьяка на этилмагнийбром по реакции Гриньяра (645).

### ЛЬЮИСИТ А $(ClCH=CH)AsCl_2$ . Молекулярный вес 207.

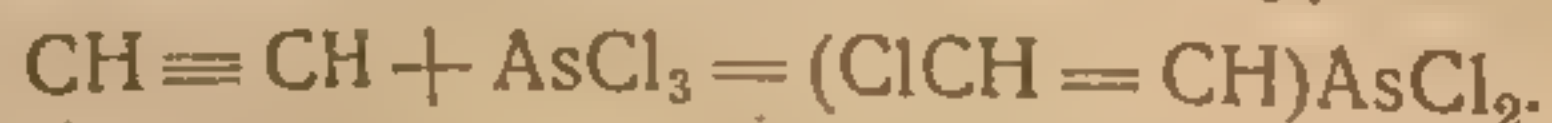
Льюиситом А называется первая фракция хлорвинилдихлорарсинов β-хлорвинилдихлорарсин по фамилии исследовавшего это соединение и предложившего его в качестве О. В. американского химика Льюиса.

Впервые льюисит был получен в нечистом виде в 1904 г. Ньюландом, тогда же обнаружившим его сильные токсические свойства (647).

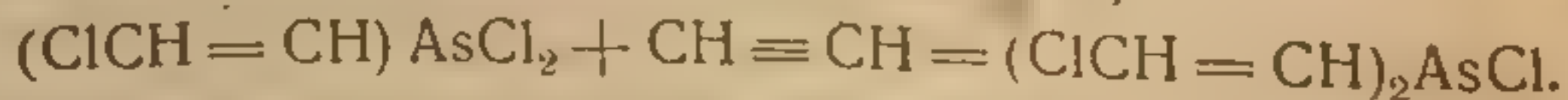
#### Способы получения.

Льюисит А получается при конденсации ацетилена с хлористым мышьяком в присутствии катализатора — безводного хлористого алюминия по общему типу реакций Фриделя и Крафтса.

В общей форме процесс может быть выражен уравнением:



Однако на этом реакция не останавливается; образовавшийся β-хлорвинилдихлорарсин присоединяет к себе еще одну молекулу ацетилена с образованием ди-(β-хлорвинил)-хлорарсина (льюисита Б):



Последний, присоединяя к себе молекулу ацетилена, дает три-(β-хлорвинил)-арсин-(льюисит В):





Итак, в результате процесса получают первичный, вторичный и третичный хлорвиниларсины.

Известные из литературы методы получения льюисита (600, 648—651) принципиально не отличаются друг от друга; всюду в реакцию берется ацетилен, хлористый мышьяк и хлористый алюминий. Различие существует лишь в методике проведения процесса.

В опытах полужаводского масштаба, проведенных Льюисом и Пиркинсом (650), аппаратура состояла из автоклава, выложенного эмалью; через крышку автоклава была пропущена мешалка, манометр, а также впускная и выпускная трубы для ацетилена. Автоклав был снабжен рубашкой для регулирования температуры во время реакции.

Так как в конце реакции образуется довольно густая масса, могущая забить трубу, подводющую ацетилен, то эта труба заканчивалась над поверхностью реагирующих веществ; чтобы это не отражалось на скорости поглощения ацетилена, помешивание в автоклаве делалось очень сильным.

В автоклав загружались хлористый мышьяк (1 мол.) и безводный хлористый алюминий (0,25 мол.).

Ацетилен, освобожденный от ацетона пропусканием через раствор бисульфита натрия, сушился серной кислотой и карбидом кальция, проходил через газовый счетчик и поступал в автоклав.

Все количество ацетилена вводилось сразу, при чем по мере поглощения ацетилена давление в автоклаве падало.

Первоначальная температура реакции поддерживалась  $24^{\circ}$ , средняя  $42^{\circ}$  и максимальная  $45^{\circ}$ .

В результате реакции получается темная густая масса. Она состоит из непрореагировавшего хлористого мышьяка и трех льюиситов, отчасти свободных, но главным образом соединенных с хлористым алюминием, а также из продуктов полимеризации ацетилена.

Эта масса, как и обычно в реакциях Фриделя и Крафтса, должна быть подвергнута разложению для освобождения окончательных продуктов реакции.

Для этого реакционная смесь выливалась в холодную 20%-ную соляную кислоту (разложение холодной водой в данном случае невозможно, так как приводит к частичному гидролизу хлорвиниларсинов) и при достаточно эффективном помешивании подвергалась разложению до постоянного объема выделяющегося масла. Выделяющееся масло, состоящее из смеси трех льюиситов (А, Б и В) и непрореагировавшего хлористого мышьяка, отделялось от водного слоя и подвергалось перегонке под уменьшенным давлением, для чего служил аппарат, принцип которого выясняется на схеме (рис. 113).

Перегоняемая смесь проходит через фильтр А, набитый стеклянной шерстью, и краном В пускается в змеевик D, где смесь подогревается рубашкой с кипящим ксилолом. Так как во всем аппарате создано разрежение (30 мм), то при этой температуре перегоняется хлористый мышьяк и первичный арсин. Для лучшего отделения паров первичного арсина и хлористого мышьяка от захватываемых ими паров двух остальных арсинов служит дефлегмирующая колонна С, наполненная битым стеклом. Вторичный и третичный арсины выводятся из аппарата через кран Е, а сконденсировавшиеся пары первичного арсина и хлористого мышьяка поступают в змеевик G, обогреваемый паровой рубашкой. При этой температуре перегоняется хлористый мышьяк, отделяемый дефлегмирующей колонной F, также наполненной битым стеклом, от паров первичного арсина; последний выводится из аппарата через кран H, в то время как хлористый мышьяк конденсируется в I.

В результате перегонки оказывается, что главная масса полученного продукта—третичный арсин (около 50% от всей массы полученных продуктов).



остальное — неизменившийся хлористый мышьяк (около 30%), вторичный арсин (около 15%) и очень немного первичного арсина (около 5%).

Выход 60—70% от теории по количеству употребленного ацетилен.

Вопрос о методике процесса получения льюисита подвергался довольно детальному исследованию различными авторами.

Так, в целях более равномерного хода реакции и уменьшения количества смолистых продуктов Грин и Прайс (648) пробовали вести реакцию в растворителе — четыреххлористом углероде. Результаты их опытов показывают, однако, что применение растворителя не дает существенных преимуществ.

Наилучшим количеством катализатора является по опытам Льюиса и Пиркинса (650) упомянутое уже выше соотношение (0.25 мол. безводного хлористого алюминия на

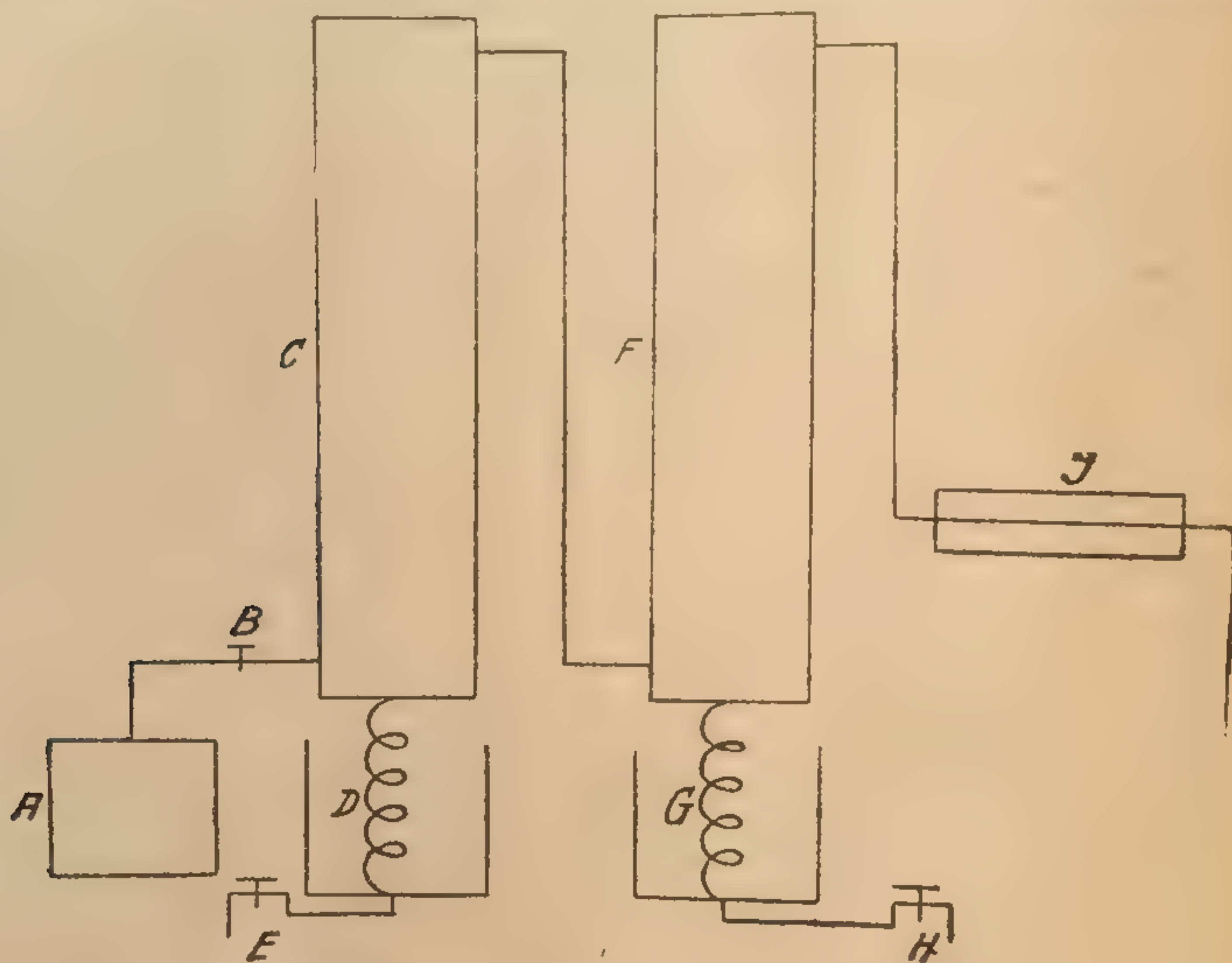


Рис. 113. Схема перегонного аппарата для разгонки льюиситов.

1 мол. хлористого мышьяка). Меньшее количество дает меньший выход, большее — смолистый продукт.

Процесс поглощения ацетилена должен быть закончен в минимально-возможный срок (не более 4 часов), что связано в свою очередь с необходимостью самого эффективного размешивания смеси.

Что касается разложения реакционной смеси для выделения из нее льюисита, в этом отношении был испробован также ряд методов.

Непосредственное разложение реакционной смеси в вакууме дает плохой выход продукта; кроме того образующийся при этом на дне перегонного сосуда осадок, взрывает (650).

Перегонка продукта с водяным паром оказывается неудобной в том отношении, что весь хлористый мышьяк и отчасти льюисит подвергается при этом гидролизу (650).

Был испробован также метод перегонки реакционной смеси с постоянно кипящей соляной кислотой (20.3% уд. вес 1.102), но при этом наблюдалось образование какой-то кожееподобной массы (650).

Экстрагирование реакционной смеси эфиром, хотя и возможно (649), но дает значи-

Механизм си  
мышьяком в прису  
и Стиглера (651)  
Первоначальн  
хлористого алюми

Далее это пр  
ристого мышьяка,

Так как α-  
дами от хлорист  
ение по отноше  
Промежуточ  
кулами хлористо

Al-CH<sub>3</sub>  
Al-CH<sub>3</sub>  
Al-CH<sub>3</sub>

Al-CH<sub>3</sub>  
Al-CH<sub>3</sub>  
Al-CH<sub>3</sub>



тельную потерю продукта, не говоря уже о том, что такой метод в производственных условиях был бы очень опасен (пары льюисита легко летят в парах эфира).

Таким образом, лучшим методом обработки реакционной смеси оказывается упомянутый уже при описании полужаводского процесса.

Вообще же необходимо заметить, что к рассматриваемому случаю особенно относятся уже сказанная раньше оценка реакций Фриделя и Крафтса в производственных условиях.

Реакция сильно экзотермична и трудно поддается регулированию. Присутствие в реакционной смеси продуктов полимеризации ацетилена делает особенно затруднительным перевод этой смеси в другой сосуд без риска закупоривания трубопроводов.

Поэтому совершенно естественны попытки, отражение которых мы видим в литературе, найти иной метод конденсации ацетилена с хлористым мышьяком для получения хлорвиниларсинов.

Как неоднократно убеждались различные авторы, конденсация ацетилена с хлористым мышьяком в отсутствие катализаторов не удается.

Равным образом эта конденсация не удается при действии ультрафиолетовых лучей (609).

При пропускании ацетилена и паров хлористого мышьяка над древесным углем, медью и цинком при температурах в широком интервале 130—390° образуется лишь осмоление (650).

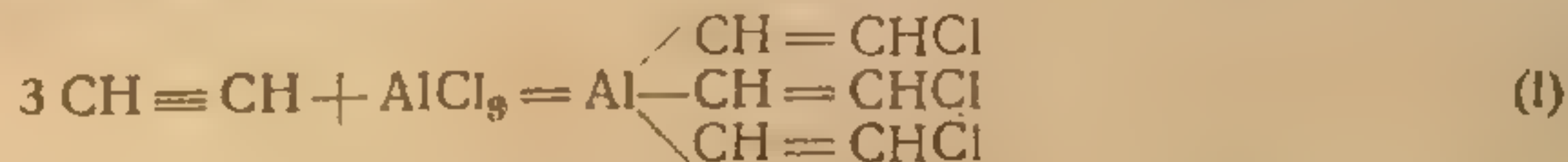
Если смесь паров хлористого мышьяка и ацетилена пропускать над пемзой, пропитанной хлорной ртутью, то при температуре 160—180° образуется льюисит А с небольшим выходом. Продолжительность службы катализатора при этом невелика (650, 651).

Безводное хлорное железо действует так же, как и хлористый алюминий, но менее активно (648). Очевидно, что пользование хлорным железом не дает сколько-нибудь значительных преимуществ перед хлористым алюминием в смысле удобства ведения процесса.

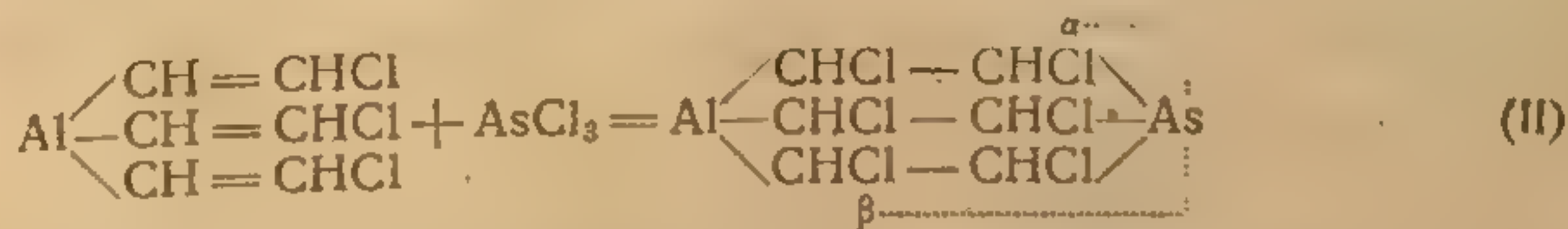
Бромистый алюминий действует аналогично хлористому (651).

Механизм синтеза льюисита при конденсации ацетилена с хлористым мышьяком в присутствии хлористого алюминия рисуется по гипотезе Льюиса и Стиглера (651) следующим образом.

Первоначально три молекулы ацетилена соединяются с одной молекулой хлористого алюминия по реакции:

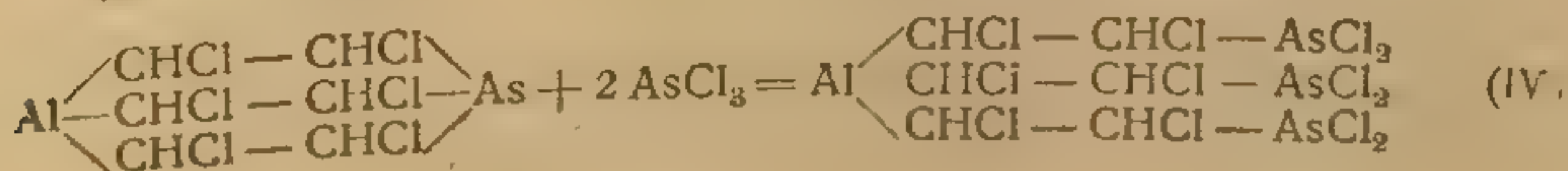
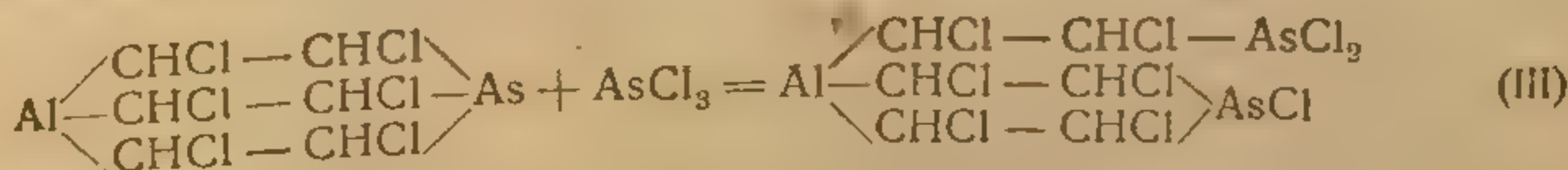


Далее это промежуточное соединение присоединяет одну молекулу хлористого мышьяка, как всегда по месту двойной связи:



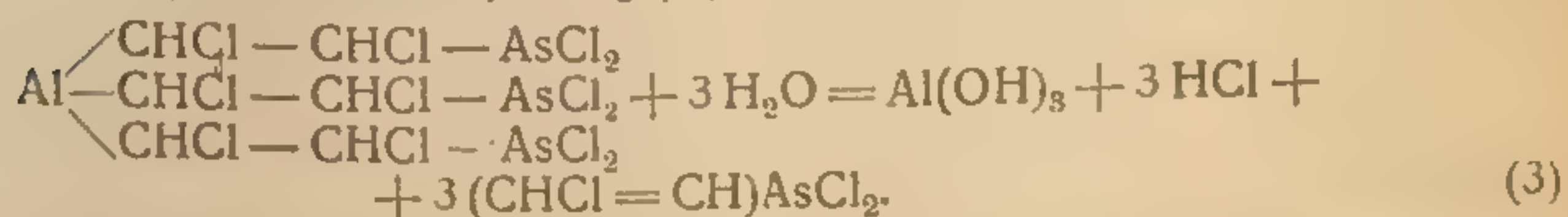
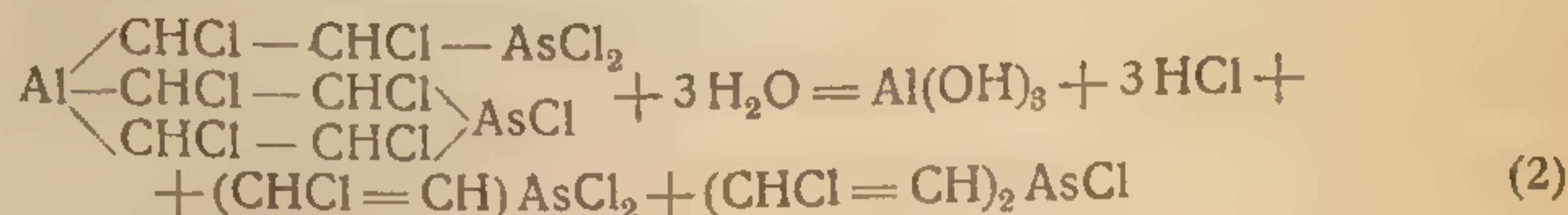
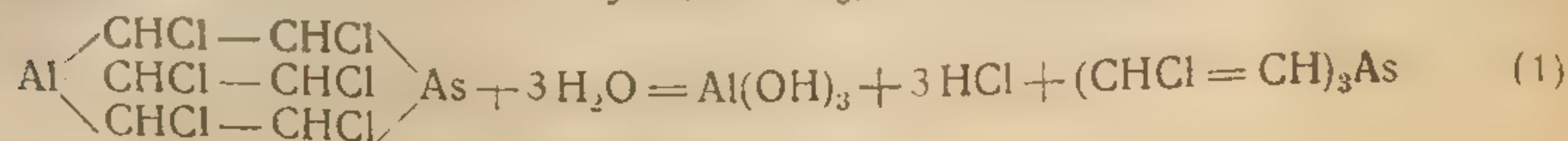
Так как  $\alpha$ -положение по отношению к атому мышьяка занято галоидами от хлористого алюминия, то галоиды мышьяка становятся в  $\beta$ -положение по отношению к атому мышьяка.

Промежуточное соединение (II) реагирует еще с одной или с двумя молекулами хлористого мышьяка, образуя промежуточные соединения (III) и (IV)





Из промежуточных соединений (II), (III) и (IV) при гидролизе их отщепляются элементы, соответствующие  $\text{AlCl}_3$ , по уравнениям:



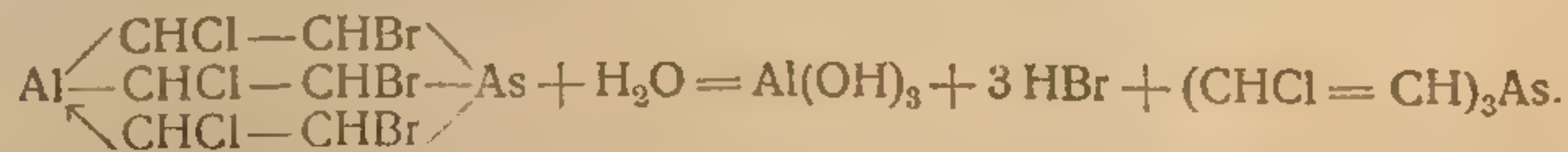
Итак, промежуточное соединение (II) дает одну молекулу третичного арсина, промежуточное соединение (III) — одну молекулу первичного и одну молекулу — вторичного, промежуточное соединение (IV) — три молекулы первичного арсина.

Промежуточное соединение (II) естественно образуется в реакционной смеси в наибольшем количестве, так как является результатом основной реакции, а промежуточные соединения (III) и (IV) — в меньшем количестве, так как являются результатом побочных реакций.

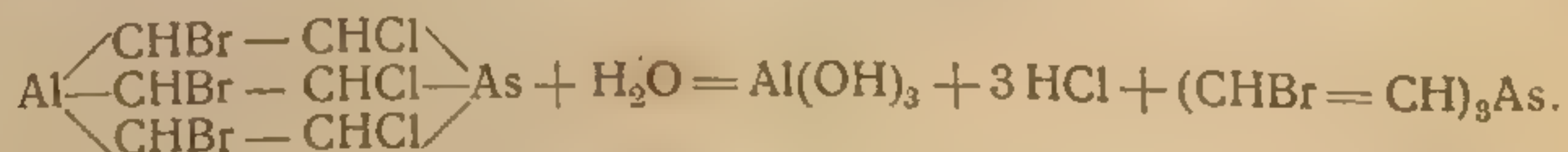
Поэтому-то после гидролиза главным продуктом реакции является третичный арсин.

Касаясь экспериментального подтверждения правильности приведенной гипотезы, следует заметить, что по указанной гипотезе природа галоида (хлор или бром) в галоидовиниларсинах должна определяться не природой галоидов в катализаторе (хлористый или бромистый алюминий), ибо галоиды последнего, становясь в  $\alpha$ -положение к атому мышьяка, при гидролизе отщепляются, а природой галоида — в галоидомышьяке (хлористый или бромистый мышьяк), так как последний, становясь в  $\beta$ -положение к атому мышьяка, остается в конечном продукте.

Иными словами — если в реакцию берется хлористый мышьяк, а в качестве катализатора — бромистый алюминий, то в результате должны получиться хлорвиниларсины, ибо, в самом деле, например — образующееся в этом случае промежуточное соединение, соответствующее промежуточному соединению (II), будет разлагаться по уравнению:



Если же в реакцию берется бромистый мышьяк, а в качестве катализатора — хлористый алюминий, то при гидролизе должны образоваться бромвиниларсины, так как в этом случае мы будем иметь реакцию:

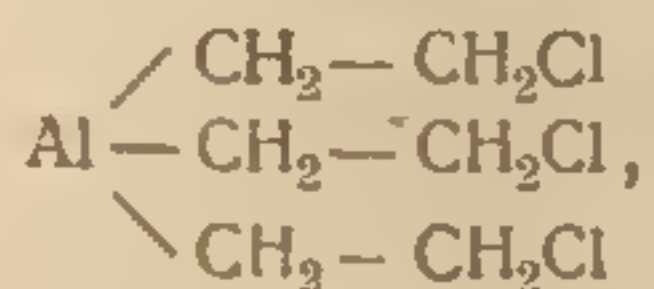


Этот конечный вывод гипотезы подтверждается экспериментально.

Указанная гипотеза, как отмечают В. и А. Некрасовы (652), имеет тот недостаток, что не может объяснить механизма синтеза гомолога льюисита из этилена и хлористого мышьяка  $(\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2)\text{AsCl}_2$ , получаемого также по реакции Фриделя и Крафтса в при



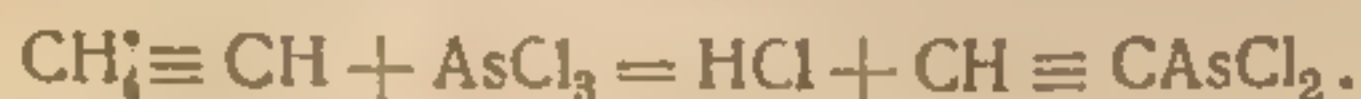
сутствии безводного хлористого алюминия, так как промежуточное соединение, допускаемое по гипотезе, в этом случае будет насыщенным:



и не в состоянии присоединять к себе молекул хлористого мышьяка.

Поэтому авторы предлагают для механизма синтеза льюисита следующую гипотезу.

Сначала из ацетилена и хлористого мышьяка отщепляются, как и всегда в реакциях Фриделя и Крафтса, элементы хлористого водорода по уравнению:



Затем, хлористый водород присоединяется к тройной связи хлорарсина:



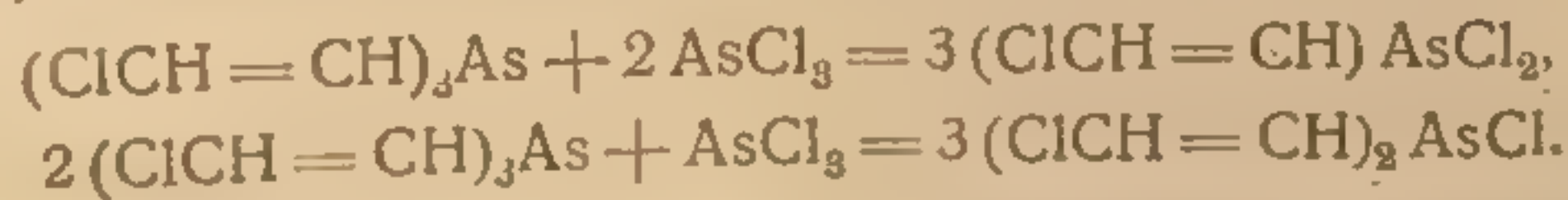
При действии еще второй и третьей молекулы ацетилена образуются вторичные и третичные арсины.

Однако, такая гипотеза очень схематична и противоречит тому неоднократно наблюденному различными авторами факту, что в какой бы период времени ни прервать реакцию получения льюиситов, главным продуктом реакции будет третичный арсин.

Как было указано выше и как это теоретически обосновывается гипотезой, в реакции образуется, главным образом, третичный арсин (льюисит В), отчасти — вторичный (льюисит Б) и в наименьшем количестве — первичный (льюисит А).

Так как главную боевую ценность имеет льюисит А, в наибольшей степени токсичный и действующий на кожу, то рассмотренный процесс не достигал бы своей цели, если бы не удавалось перевести третичный арсин в первичный.

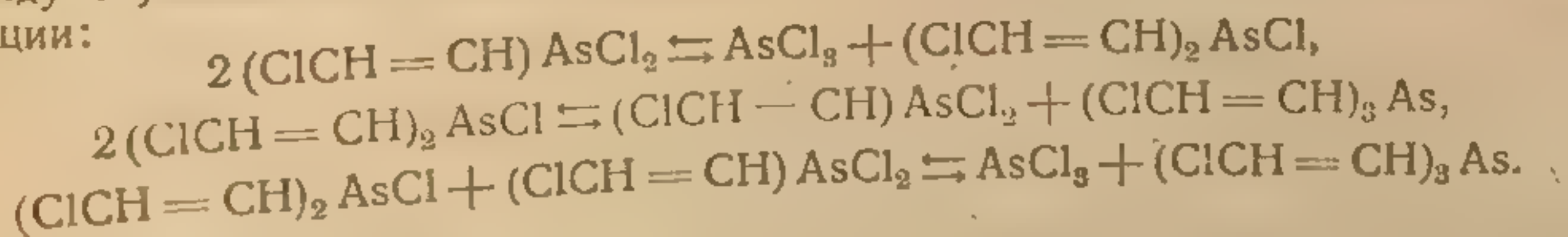
Это, действительно, легко удается при нагревании третичного арсина с хлористым мышьяком под давлением (648) (в автоклаве, в запаянной трубке) при 200—220°, при чем происходят следующие реакции:



В результате этого процесса, который обычно называют „превращением“, образуется первичный и вторичный арсины.

Процесс превращения происходит и при обычном кипячении указанных компонентов, хотя и протекает более медленно.

Вообще же, процесс превращения идет довольно сложно (650), так как на ряду с указанными выше реакциями происходят также следующие обратимые реакции:

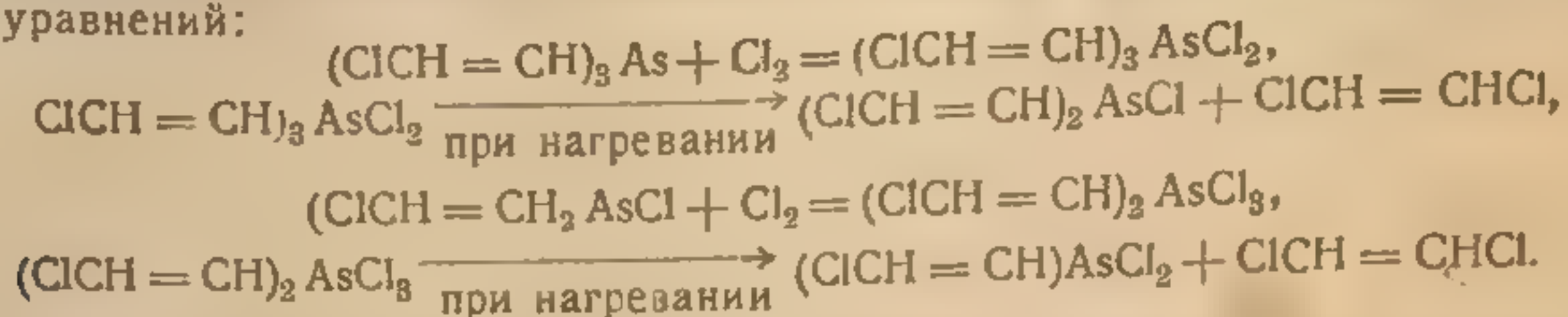


Таким образом, существуют определенные величины содержания первичного, вторичного и третичного арсина в смеси, отвечающие условиям равновесия системы (650).

Это равновесие может быть смещено в сторону большего получения первичного арсина при помощи катализатора. Такими катализаторами являются металлы — алюминий, олово и цинк. Некоторые же вещества, наоборот, неблагоприятно действуют на процесс превращения, таковы — свинец, окислы меди и ванадия (650).



Превращение льюисита В в льюисит А может быть произведено также и по общему методу превращения арсинов при обработке их хлором, как это видно из следующей системы уравнений:



Однако, очевидно, такой метод превращения является менее выгодным, так как связан с потерей хлорвинильных групп (650).

### Свойства льюисита А.

**Физические свойства.** Льюисит А в чистом состоянии — бесцветное масло со своеобразным запахом, едва напоминающим герань. Он кипит при 190° с разложением. В вакууме перегоняется без разложения.

Температуры кипения (*t*) в вакууме при давлении (*p*) мм ртутн:

|          |    |    |      |    |    |    |
|----------|----|----|------|----|----|----|
| <i>p</i> | 30 | 26 | 16,5 | 15 | 12 | 10 |
| <i>t</i> | 98 | 93 | 82   | 79 | 78 | 72 |

Т. пл. — 18,2°.

Удельные веса льюисита А (*d*) при различных температурах (*t*°):

|            |        |        |        |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <i>t</i> ° | 0      | 5      | 10     | 15     | 20     | 25     |
| <i>d</i>   | 1,9200 | 1,9113 | 1,9027 | 1,8940 | 1,8855 | 1,8768 |
| <i>t</i> ° | 30     | 35     | 40     | 45     | 50     | 60     |
| <i>d</i>   | 1,8682 | 1,8600 | 1,8513 | 1,8425 | 1,8338 | 1,8164 |

Коэффициент расширения 0,00094.

Упругость паров льюисита А (*p*) в мм ртутн при различных температурах (*t*):

|            |         |        |        |        |       |
|------------|---------|--------|--------|--------|-------|
| <i>t</i> ° | 0       | 10     | 20     | 30     | 50    |
| <i>p</i>   | 0,00871 | 0,1963 | 0,3954 | 0,7691 | 2,679 |
| <i>t</i> ° | 75      | 100    | 150    | 175    | 190   |
| <i>p</i>   | 9,66    | 32,50  | 175,0  | 487,6  | 758,6 |

Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 9,123 - \frac{2781,69}{273 + t}.$$

Летучесть при 0° — 1 000 мг/куб. м, при 20° — 2300 мг/куб. м, при 40° — 15 600 мг/куб. м.

Скрытая теплота испарения 57,9 кал.

Значительная персистентность (см. табл. 9) обуславливает возможность применения льюисита для заражения местности.

Льюисит А очень хорошо растворим в бензоле, абсолютном спирте, оливковом масле, керосине и многих других органических растворителях.



Технический льюисит А имеет темно-бурый цвет. Вообще же присутствие хлористого мышьяка, даже в очень небольшом количестве, сообщает льюиситу А окраску — сначала фиолетовую, а затем постепенно доходящую до темно-пурпуровой. Причина окраски недостаточно выяснена.

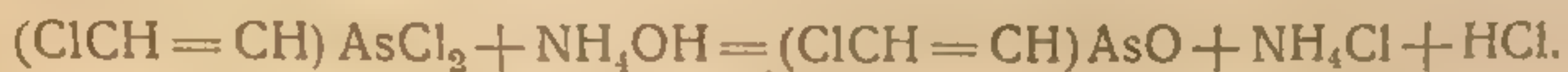
Химические свойства. Льюисит А гидролизуется водой уже при обыкновенной температуре, хотя и крайне медленно, так как образующаяся соляная кислота приводит реакцию к состоянию равновесия:



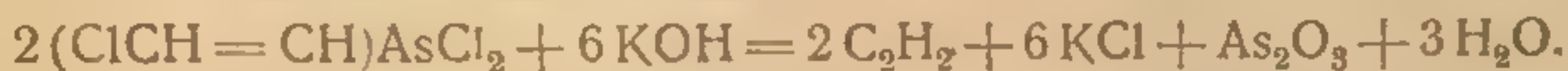
При гидролизе образуется окись хлорвиниларсин — белый кристаллический порошок с т. пл.  $143^\circ$ , плохо растворимый в воде.

В присутствии слабых щелочей реакция гидролиза идет до конца.

Так, слабый водный раствор аммиака реагирует с льюиситом А по уравнению:



Крепкие щелочи разлагают льюисит уже на холоду, при чем происходит количественное выделение ацетилен:



Так как ниже  $37^\circ$  15%-ная щелочь отщепляет ацетилен только от льюисита А, не отщепляя его от льюиситов Б и В, то этим пользуются для определения количества льюисита А в смеси трех льюиситов (650).

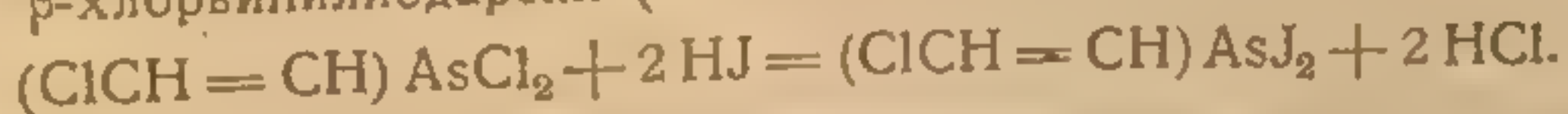
Азотная кислота, а также перекись водорода окисляют льюисит А в хлорвиниларсоновую кислоту (т. пл.  $130^\circ$ ) (653), по реакции:



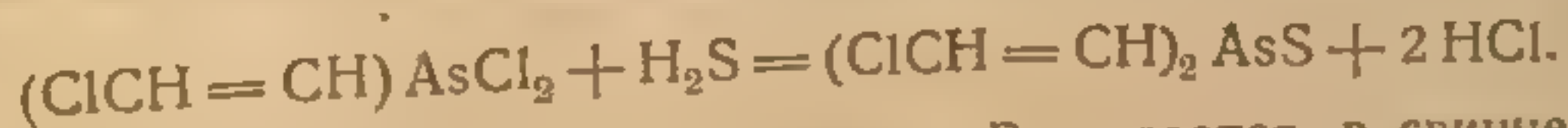
При хлорировании льюисита А образуется 1,2-дихлорэтилен  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ , а при бромировании 1-хлор-2-бромэтилен  $\text{CHCl}=\text{CHBr}$ , что служит одним из доказательств присутствия в льюисите А хлорвинильной группы (650).

Эта хлорвинильная группа остается неразрушенной в весьма многих реакциях льюисита А.

Так, например, при действии иодистоводородной кислоты на льюисит А образуется  $\beta$ -хлорвинилиодарсин (т. пл.  $37,5 - 38,5^\circ$ ) (650):



Равным образом, при действии сероводорода образуется  $\beta$ -хлорвиниларсинсульфид — неустойчивое вещество, разлагающееся при перегонке в вакууме, обладающее сильным тошнотворным запахом, но не действующее на кожу (651):



Льюисит А не действует на металлы. Разлагается в свинце. Обладает способностью растворяться в каучуке.

#### ВОЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЛЬЮСИТА А.

Токсическое действие льюисита А принципиально не отличается от действия других арсиноз алифатического ряда. Можно говорить лишь о количественном различии. Действие его раздражающее и нарывное. Смертельная концентрация льюисита 48 мг. куб. м, нарывная — 334 мг. куб. м. Действие на кожу паров льюисита проявляется лишь через 4—6 часов появлением красноты, а через 1-2 суток — пузырей.

Льюисит А обладает значительной персистентностью и может служить для заражения местности. Однако, в этом отношении он имеет ряд недостатков по сравнению с ипритом — меньшая персистентность, более легкая гидро-



лизуемость и др. Достоинством же его для указанной цели является более низкая температура замерзания, благодаря чему льюисит, при заражении им местности зимою, не замерзает, подобно иприту.

Он не успел быть применимым в минувшую войну, и таким образом не получил окончательной боевой проверки.

Промышленное же получение его было поставлено в САСШ к концу войны в довольно широком масштабе.

ЛЬЮИСИТ Б.  $(\text{ClCH}=\text{CH})_2\text{AsCl}$ . Молекулярный вес 232.

Боевая ценность льюисита Б, получаемого, как выше было указано, совместно с льюиситом А и В и поэтому могущего присутствовать в качестве примеси в техническом льюисите А, значительно ниже боевой ценности льюисита А. Его обще-токсическое и кожное действие значительно слабее.

Льюисит Б — бесцветная жидкость с т. к.  $230^\circ$  с разложением.

Температуры кипения ( $t$ ) в вакууме при давлениях ( $p$ ) мм ртутн:

|     |     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $p$ | 30  | 26  | 17  | 15  | 11  |
| $t$ | 136 | 132 | 120 | 119 | 113 |

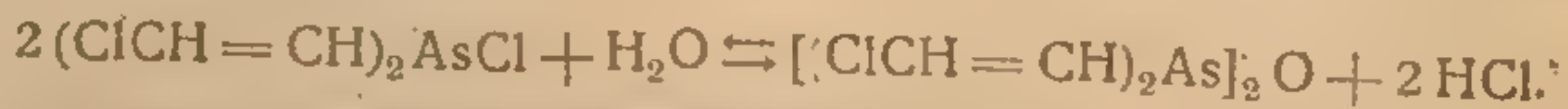
Удельный вес льюисита Б при  $20^\circ$  — 1,702.

Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 9,983 - \frac{3295,3}{273 + t}$$

Действие хлористого мышьяка на окраску льюисита Б то же, что и на окраску льюисита А.

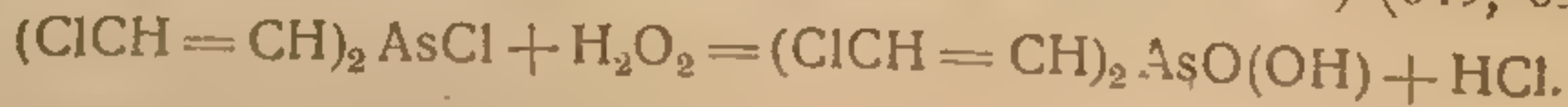
Вода медленно гидролизует льюисит А с образованием окиси ди-(β-хлорвинил)-арсина (т. пл.  $62-63^\circ$ ):



При действии слабых щелочей гидролиз ускоряется (650).

Крепкие щелочи также разрушают льюисит Б с выделением ацетилена, но лишь при температуре выше  $37^\circ$  и притом не количественно.

При окислении льюисита Б азотной кислотой или перекисью водорода образуется ди-(β-хлорвинил)-арсиновая кислота (т. пл.  $120^\circ$ ) (649, 653):

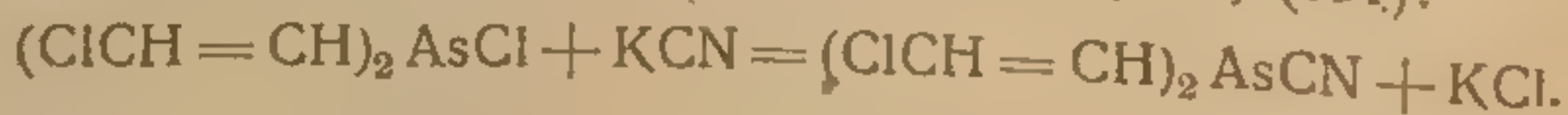


При действии сероводорода на спиртовой раствор льюисита Б образуется ди-(β-хлорвинил)-сульфид (651):



Этот сульфид обладает сильными раздражающими свойствами.

При действии водного раствора цианистого калия на алкогольный раствор льюисита Б образуется ди-(β-хлорвинил)-цианарсин (651):

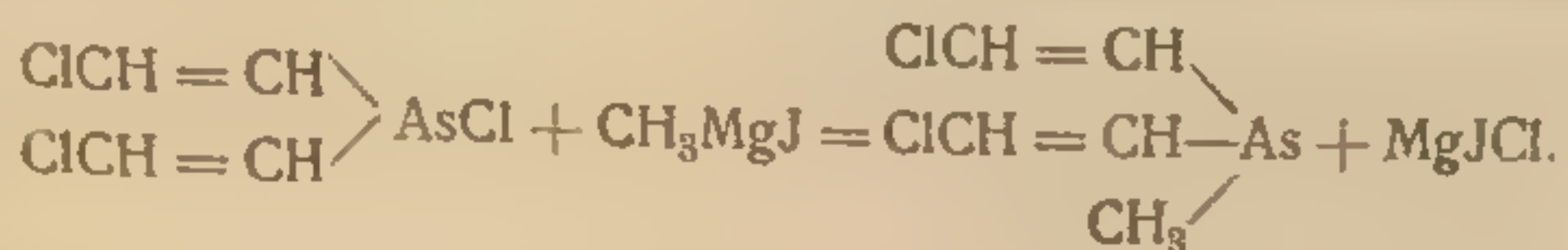


Вещество это представляет собою масло, не обладающее запахом, но очень токсичное.

Льюисит Б реагирует с магнием-иод-органическими соединениями, образуя смешанные третичные арсины (651).



Например, с метил-магний-йодом дает ди-(β-хлорвинил)-метиларсин, по реакции:



ЛЬЮИСИТ В  $(\text{ClCH}=\text{CH})_3\text{As}$ . Молекулярный вес 258.

Льюисит В является мало токсичным веществом, способным вызывать лишь сильное чихание. Однако, запах этого вещества очень сильный и прилипчивый.

Точка кипения льюисита В —  $260^\circ$  с разложением. В вакууме может быть перегнан без разложения.

Температуры кипения ( $t$ ) в вакууме при давлениях мм ртутн:

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| $p$ | 30  | 16  | 12  | 10  |
| $t$ | 162 | 144 | 138 | 136 |

Точка плавления льюисита В — около  $13^\circ$ .

Для точки плавления льюисита В ряд авторов дают сильно различающиеся величины. что, очевидно, зависит от степени чистоты продукта, с которым они оперировали. Так, Грин и Прайс (648) указывают температуру плавления  $3-4^\circ$ , Виланд (649)  $13^\circ$ , Мэнн и Поп (653)  $23^\circ$ .

Упругость паров льюисита В при данной температуре может быть вычислена по формуле:

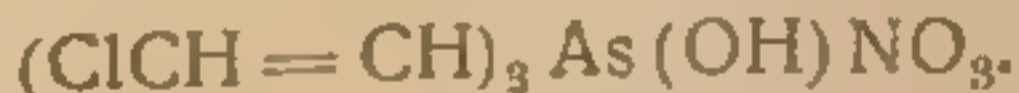
$$\lg p = 9,159 - \frac{3312,43}{273 + t}$$

Льюисит В растворим во всех органических растворителях, кроме спирта. Это позволяет отделить его от льюисита А и Б, растворимых в спирте.

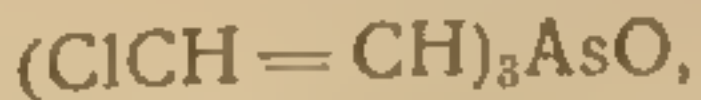
Льюисит В может быть перегнан с водяным паром.

Вода на льюисит В не действует.

При действии азотной кислоты на льюисит В образуется гидронитрат три (β-хлорвинил)-арсина (т. пл.  $103^\circ$ ) (653, 651):

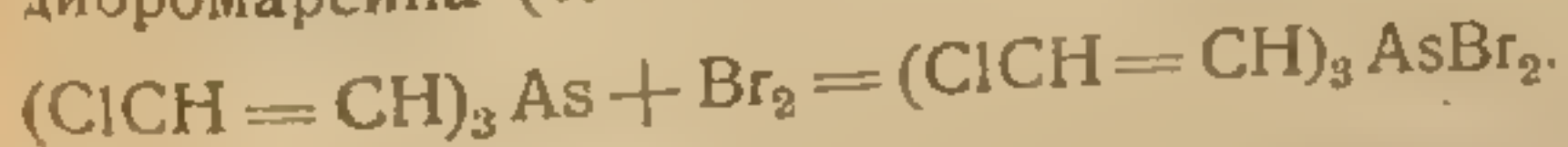


Последний при обработке водной щелочью переходит в окись три-(β-хлорвинил) арсина:

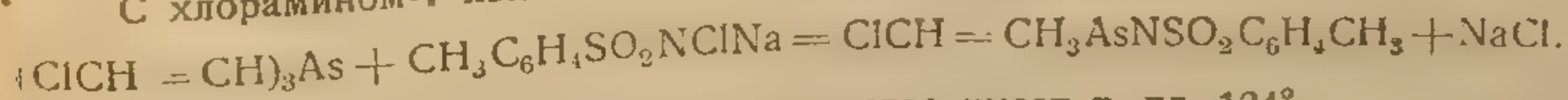


(т. пл. —  $154^\circ$  с разложением).

Льюисит В присоединяет к себе бром с образованием три (β-хлорвинил)-дибромарсина (т. пл. —  $107^\circ$ ) (653):



С хлорамином-т льюисит В реагирует по уравнению (653):

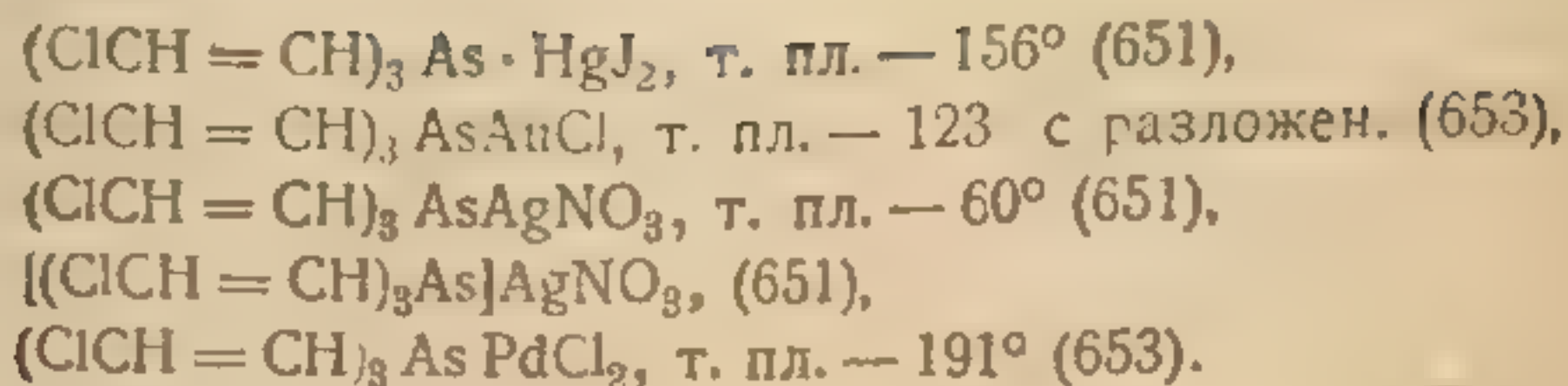


Образующееся кристаллическое вещество имеет т. пл.  $124^\circ$ .

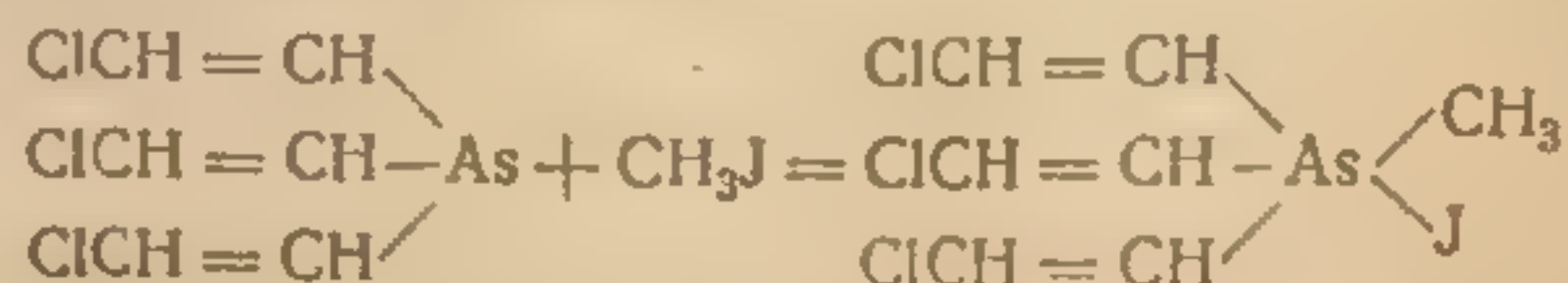
Льюисит В обладает способностью к образованию двойных солей, что вообще характерно для третичных арсинов.



Таковы например:

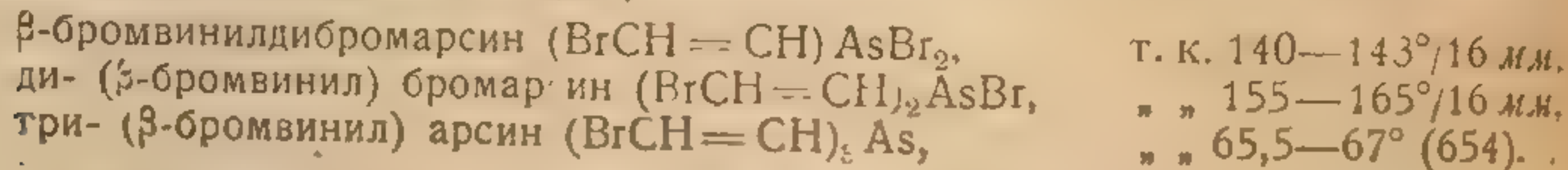


При действии иодистых алкидов на льюисит В образуются смешанные арсониевые соединения (651, 653), например по реакции:



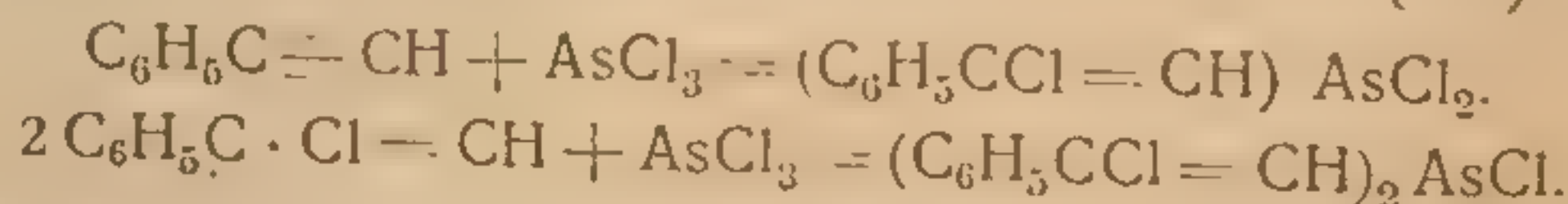
### АНАЛОГИ, ГОМОЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ ЛЬЮИСИТОВ.

Как уже упоминалось выше, при действии ацетилен на бромистый мышьяк в присутствии катализатора хлористого или бромистого алюминия образуются бромвиниларсины (651):

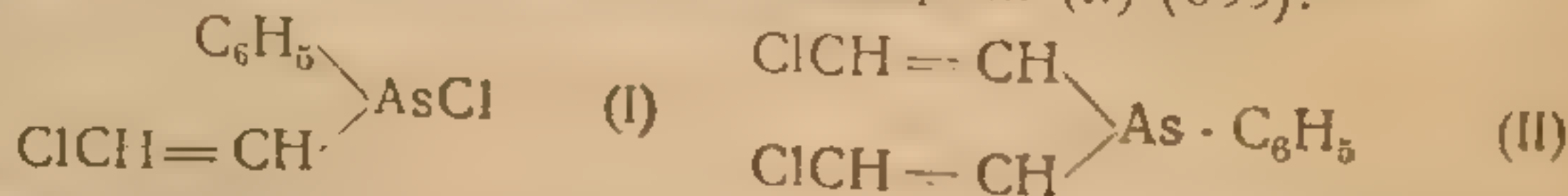


О токсических свойствах этих продуктов данных в литературе нет.

Гомолог ацетилен — фенилацетилен  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ , реагирует с хлористым мышьяком в отсутствие катализатора, при чем получается первичный и вторичный хлорстиридарсины, соответственно реакциям (655):



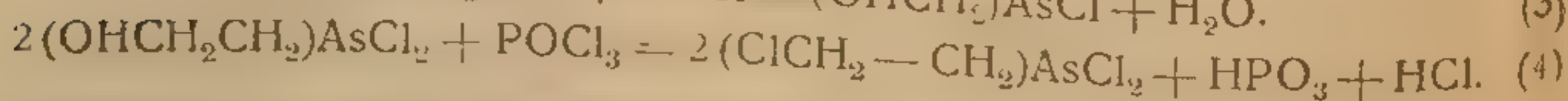
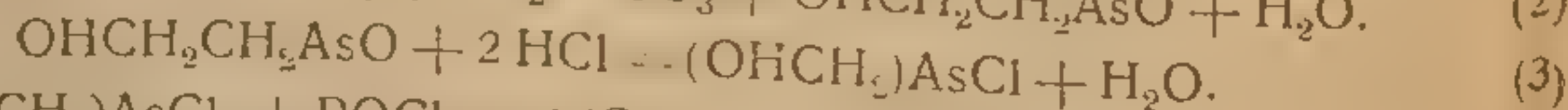
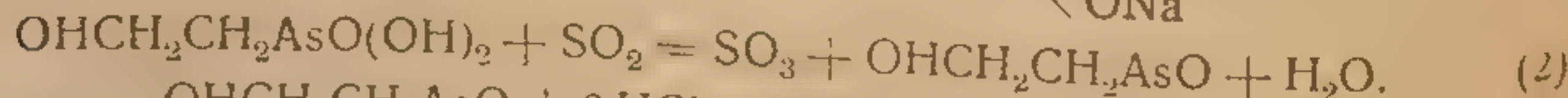
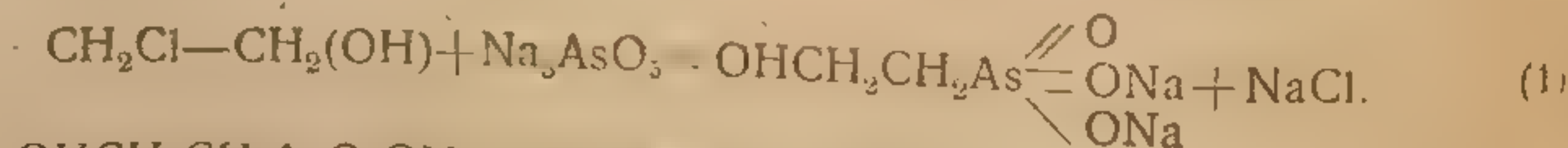
При действии ацетилен на фенилдихлорарсин в присутствии катализатора, хлористого алюминия, образуются фенил- $\beta$ -хлорвинилхлорарсин (т. к. —  $140-150^\circ/10 \text{ мм}$ ) (I) и фенил- $\beta$ -дихлордвиниларсин (II) (655):



При действии этилена на хлористый мышьяк в присутствии катализатора хлористого алюминия, образуется, как уже упоминалось,  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсин (т. к. —  $93-94^\circ$  при  $16 \text{ мм}$ ) (648, 656, 652):



Это вещество синтезировано еще другим очень оригинальным путем, а именно — по реакциям (657):

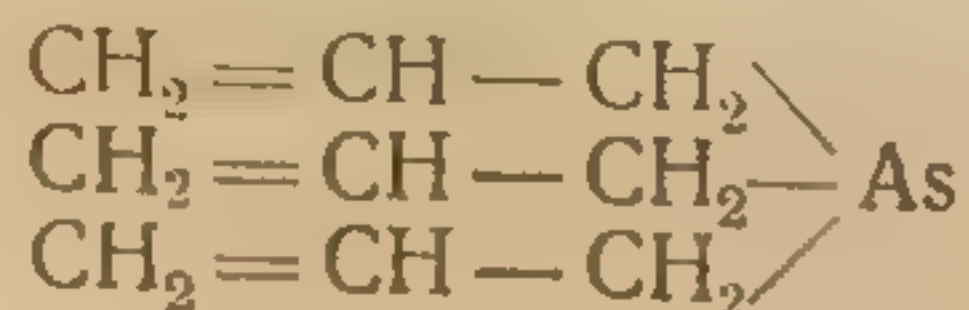


Реакция (1) состоит в действии мышьяковистого натрия на хлоргидриггликоля, при чем образуется динатриевая соль  $\beta$ -оксиэтиларсоновой кислоты



Последняя подвергается восстановлению в кислом растворе сернистым ангидридом (2), при чем образуется окись  $\beta$ -оксиэтилларсина. Действием хлористого водорода (3) она переводится в соответствующий дихлорарсин, который при обработке хлорокисью фосфора переходит (4) в  $\beta$ -хлорэтилдихлорарсин.

Из дальнейших членов гомологического ряда непредельных арсинов известны лишь триаллил-арсин (т. к.  $-103,5$ — $-104^\circ/37$  мм) (658):



## § 52. Ароматические мышьяковые соединения (арсины).

ДИФЕНИЛХЛОРАРСИН  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ . Молекулярный вес 264,5.

Дифенилхлорарсин был применен впервые немцами в минувшую войну и открыл собою эру применения так называемых „ядовитых дымов“.

Он применялся в осколочно химических снарядах и в ядовито-дымных шашках. Возможно также применение его в химических минах и аэробомбах.

Боевая концентрация этого О. В. раздражающего действия 1 мг/куб. м.

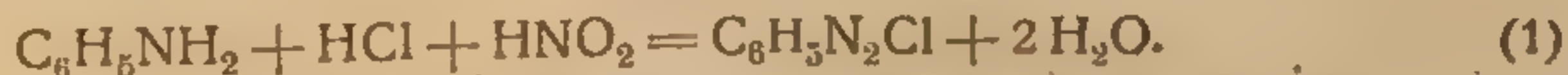
### Способы получения.

Для получения дифенилхлорарсина существуют два принципиально различных способа.

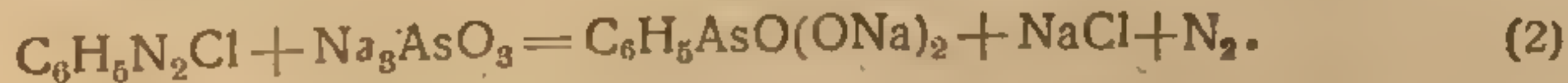
По одному из этих способов — так называемому диазоспособу — получали дифенилхлорарсин в Германии во время войны.

Химическая сущность процесса, идея которого предложена немецким химиком Бартом (659—662), заключается в следующем.

Анилин в солянокислом растворе диазотируется при помощи азотистокислого натрия, переходящего в кислом растворе в азотистую кислоту. При этом образуется хлористый диазобензол, по реакции:



Последний подвергается „арсенированию“ при помощи мышьяковистокислого натрия, в результате чего образуется динагриевая соль фениларсоновой кислоты по реакции:



Реакция эта протекает более гладко и с лучшим выходом в присутствии катализаторов, каковыми являются соли меди, серебра, кобальта и никкеля.

В результате вышеприведенной реакции получается соединение, где один фенильный радикал связан с атомом мышьяка. Для введения второго фенильного радикала полученную соль надо подвергнуть восстановлению отнятием одного радикала, так как в ней мышьяк находится в пентавалентном — у нее одного кислорода, так как в ней мышьяк находится в пентавалентном — насыщенном — состоянии и, следовательно, уже более не способен к реакциям присоединения.

Для этого эта соль предварительно превращается в свободную кислоту действием соляной кислоты:



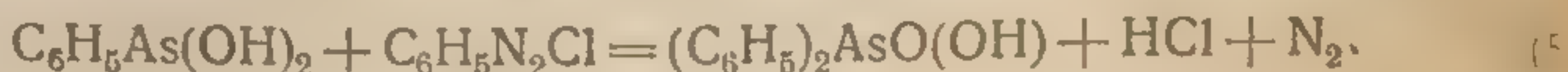


и свободная кислота восстанавливается сернистокислым натрием в фенилмышьяковистую кислоту по реакции:



Теперь уже есть возможность ввести второй фенильный радикал, так как атом мышьяка в фенилмышьяковистой кислоте трехвалентен — ненасыщен.

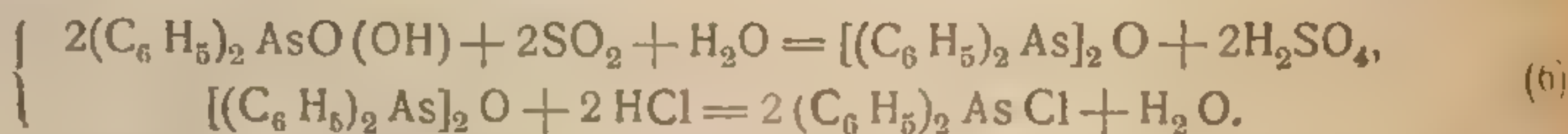
Это достигается вторичным действием хлористого диазобензола по реакции:



Полученную дифениларсиновую кислоту уже легко перевести в дифенилхлорарсин.

Для этого она растворяется в соляной кислоте и подвергается восстановлению при помощи сернистого газа.

Реакция идет через промежуточную стадию образования окиси дифениларсина:



Существенным моментом рассмотренного процесса является получение дифениларсиновой кислоты и связанное с этим получение фениларсоновой кислоты.

Первая из указанных кислот представляет собой в чистом состоянии белые иглы с т. пл.  $174^\circ$ , растворимые в щелочах, в воде, алкоголе и лишь отчасти в горячем эфире или бензоле.

Вторая — бесцветные продолговатые призмы, плавящиеся при  $158^\circ$  недостаточно определенно, вследствие перехода кислоты при нагревании в неплавящийся ангидрид. Кислота слабо растворима в холодной воде и легко — в горячей (так, в 100 ч. воды при  $28^\circ$  растворяется 2,5 ч. кислоты, а при  $84^\circ$  — 24 ч). Кислота растворима также в абсолютном и водном алкоголе и в едких щелочах.

Получение указанных кислот по приведенному выше процессу отнюдь не протекает гладко и сопровождается образованием побочных смолистых продуктов. Реакция очень капризна и результат процесса зависит от ряда мало установленных в литературе условий.

Получение же кислот по реакции Мейера в ароматическом ряду удается лишь в весьма редких случаях и с небольшим выходом, так как в галоидарилах, которые приходится брать в данном случае в реакцию, галоидный атом значительно прочнее связан с радикалом, чем в галоидных алкилах.

Вышеприведенный процесс получения дифенилхлорарсина осуществлялся в минувшую войну в Германии на заводе в Хехсте следующим образом (198).

Первоначально заготавливают следующие растворы.

1) Раствор хлористого диазобензола. Раствор готовится в обычных деревянных чанах, употребляемых при диазотировании.

400 кг анилина растворяют в 1350 кг соляной кислоты  $20^\circ\text{B}$ , разбавленной 2500 л воды. К этому раствору добавляют 1500 кг льда и 742 кг 40%-ного раствора азотистокислого натра. Полученный продукт разбавляют 6000 л воды.

2) Раствор мышьяковистокислого натрия.

Смесь из 570 кг воды и 570 кг натронного щелока  $44^\circ\text{B}$  прибавляют при обычной температуре к 560 кг белого мышьяка, который растворяется без значительного повышения температуры.

3) Раствор медного купороса.

Растворяют 25 кг кристаллического медного купороса в 100 л воды.



4) Раствор 430 кг сухого углекислого натрия в 2500 л воды.

К последнему указанному раствору прибавляют раствор мышьяковистокислого натрия и раствор медного купороса. Затем смесь охлаждают пропусканием рассола в змеевик, погруженный в жидкость. Когда температура опустится до 5°, к смеси приливают раствор хлористого диазабензола (см. реакцию 2); температура при этом не должна превышать 10°. В реакции выделяются большие количества азота, жидкость пенится и образуется вязкий смолистый продукт. Когда реакция окончилась, продукт должен давать щелочную реакцию. Убедившись, что продукт окрашивает пропитанную нафтолом бумагу, его пускают на фильтрпресс и отделяют таким образом смолистые продукты. Прозрачная жидкость стекает в чан, где охлаждается, а затем подкисляется соляной кислотой (проба на бумагу Конго). Для более полного осаждения кислоты в чан добавляют поваренной соли. Затем смесь переводится на фильтрпресс, где сушится током сухого воздуха. Выход 60% по количеству взятого анилина.

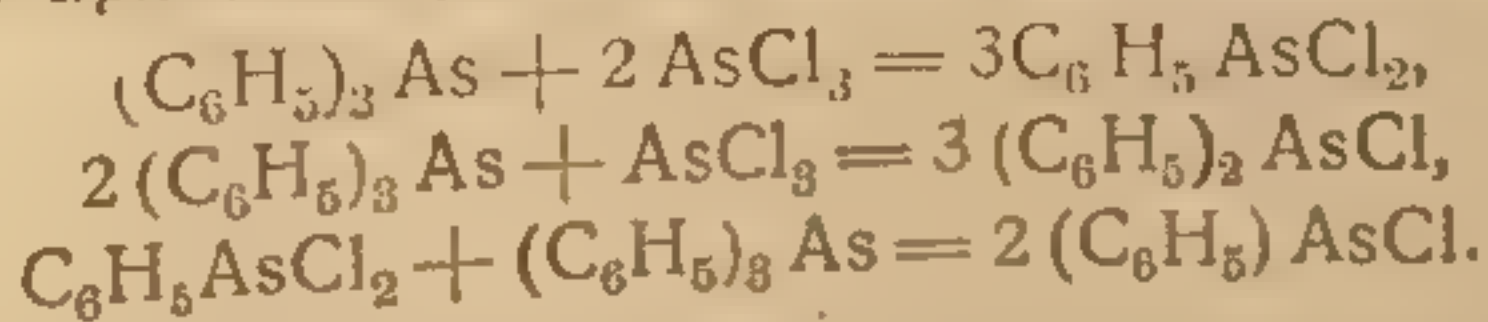
К 808 кг фениларсоновой кислоты прибавляют 800 л воды и 1500 кг раствора бисульфита натрия 40°В (или соответствующее количество сульфита натрия) и нагревают при 90° до полного превращения в фенилмышьяковистую кислоту (проба на хлорное железо). Избыток сернистого газа отгоняется паром и к продукту прибавляют 700—750 кг едкого натра 40°В с целью растворения фенилмышьяковистой кислоты.

Раствор выливается в чан, куда прибавляется еще раствор хлористого диазабензола, приготовленный из 30—35 л анилина (см. реакцию 5). Продукт переводится затем на фильтрпресс. Профильтрованная жидкость осаждается соляной кислотой, пока красная бумага Конго не посинеет. Затем отфильтровывают дифениларсиновую кислоту.

Для восстановления дифениларсиновой кислоты дифенилхлорарсин (см. реакцию 6) вводят в железный, выложенный кирпичом чан 3000 л нагретой соляной кислоты и добавляют 3000 кг дифениларсиновой кислоты. Затем пропускается сернистый газ при 70°. Когда восстановление закончено, отделяют дифенилхлорарсин, выпадающий в виде масла, и продукт передают в сушилку, где он сушится в вакууме при температуре кипящей воды. Схема процесса изображена на рис. 114.

Другой способ получения дифенилхлорарсина, примененный в минувшую войну союзниками, заключается в превращении трифениларсина в смесь дифенилхлорарсина и фенилхлорарсина при нагревании трифениларсина с хлористым мышьяком под давлением при нагревании до 260°, или под атмосферным давлением при температуре 350° (663—665).

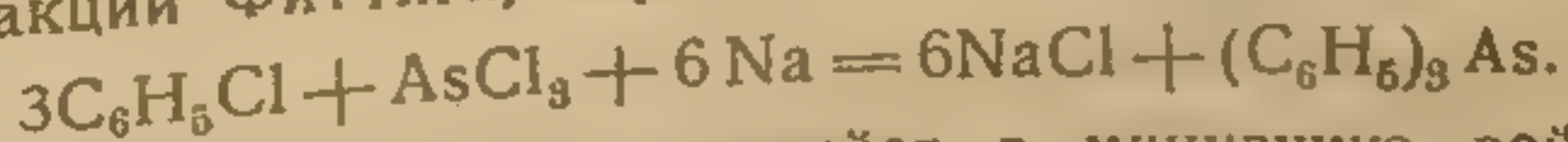
Происходящие при этом реакции могут быть выражены уравнениями:



Указанное превращение происходит также при пропускании паров хлористого мышьяка в нагретый до 240—360° трифениларсин или при пропускании смеси указанных компонентов через раскаленную трубку (665).

Для получения трифениларсина, необходимого для рассматриваемого процесса, существует ряд методов (663, 664, 666—668).

Наибольшее практическое значение имеет метод Михаэлиса, основанный на принципе реакций Фиггига, выражаемый уравнением:



Технический процесс, проводившийся в минувшую войну Англией по указанной реакции, заключался в следующем.



В реактор, снабженный мешалкой и охлаждающей рубашкой, соединенный с конденсатором, вводился бензол, служивший в реакции растворителем. Затем из бокового резервуара вводился металлический натрий в кусочках, при чем эта операция производилась в атмосфере углекислого газа. Наконец,

добавлялась постепенно смесь хлорбензола, хлористого мышьяка и бензола. Температура в начале операции поддерживалась около  $50^{\circ}$ , а затем несколько повышалась.

По окончании реакции, когда непрореагировавший металлический натрий и хлористый натрий оседали, бензольный раствор трифениларсина отделялся и подвергался перегонке под уменьшенным давлением, чтобы удалить бензол и большую часть хлорбензола.

Остающийся в перегонном кубе трифениларсин находился в жидком состоянии, благодаря остатку небольшого количества хлорбензола; в таком виде он выдавливался в автоклавы, где подвергался превращению, как указано выше.

Во Франции в качестве растворителя применялся толуол и реакция велась при  $112^{\circ}$ , т. е. натрий находился в расплавленном состоянии.

Рассмотренный процесс подвергался изучению несколькими авторами. при чем было установлено:

1) Лучшим растворителем, в среде которого проводится реакция, является ксилол, так как бензол и толуол имеют то неудобство, что сами вступают в реакцию. С эфиром в качестве растворителя реакция протекает очень бурно (664).

2) Выходы трифениларсина улучшаются при прибавлении к реакционной смеси очень небольшого количества уксусно-этилового эфира (667).

3) С хлорбензолом реакция протекает лучше, чем с бромбензолом (664).

4) Лучшей формой металлического натрия, вводимого в реакцию (проволока, стружки, ломтики, расплавленное состояние), являются ломтики, так как при этом реакция протекает менее бурно и легче поддается регулированию (665).

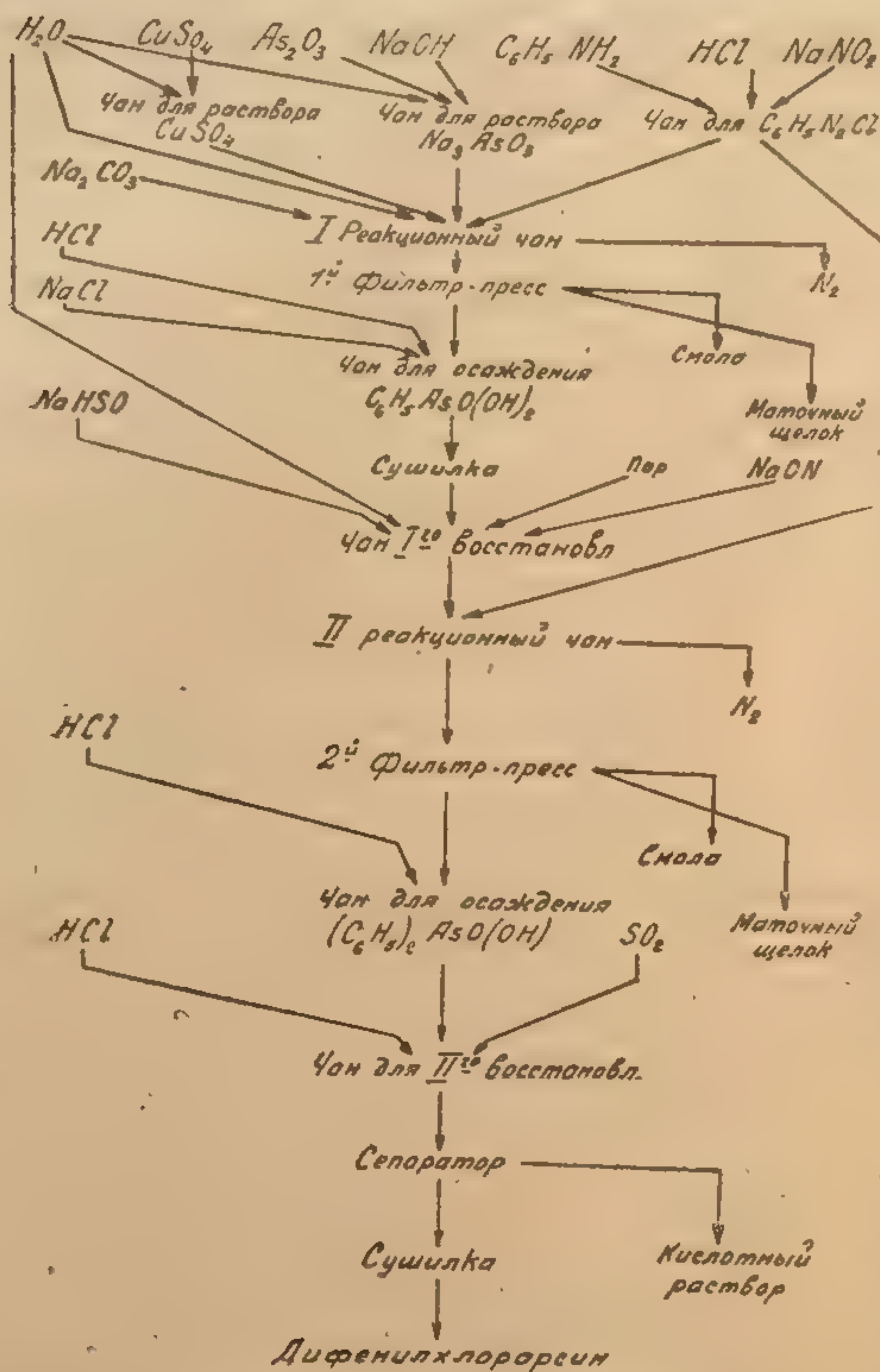


Рис. 114. Схема процесса получения дифенилхлорарсина по диазоспособу.

Однако, об  
40,0 т.е.е.  
Трифенилар  
при чем в этом  
следующих ура

Трифенилар  
дихлорарсин по  
Трифенилар  
и эфира.  
Образует  
кислотой (II)

Дифенилхл  
дихлорарсин по

Способ это  
получен дифенил

Физиче  
ставляет собо  
формах — стаб  
Лабильная фор  
ней с выделени  
Т. к. диф  
Темпера

удельные

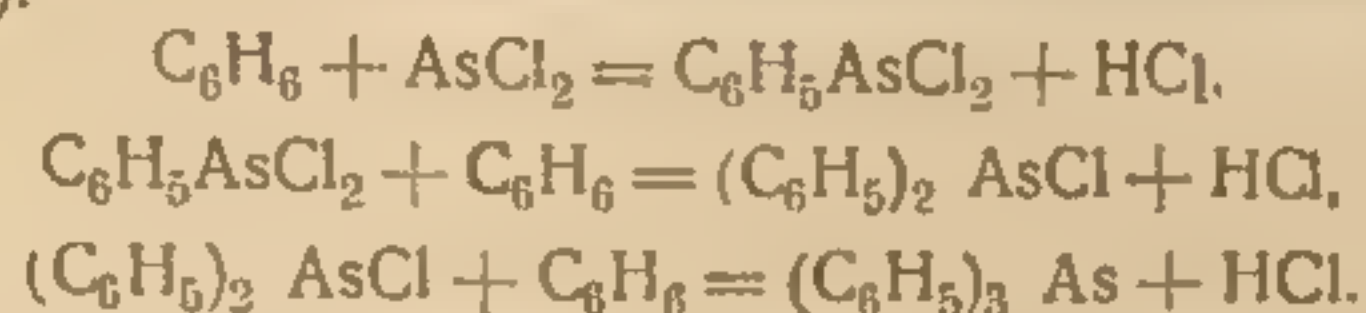
Трихлорид отрав



Приведенный процесс, даже при всех возможных усовершенствованиях, является крайне неудовлетворительным с производственной точки зрения, так как требует совершенно сухих реагентов, неудобен и опасен в пожарном отношении, из-за необходимости пользоваться металлическим натрием на ряду с горючими растворителями и вследствие трудности регулирования процесса.

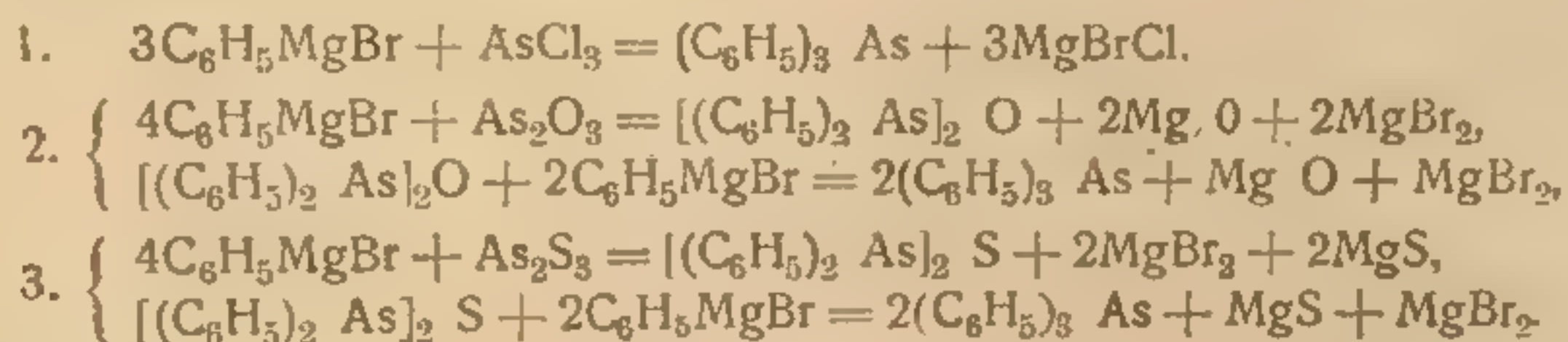
Для получения трифениларсина, кроме указанного способа, существует еще ряд способов, не подвергавшихся технической разработке.

Так, трифениларсин может быть получен на ряду с дифенилхлорарсином и фенилхлорарсином по способу Виланда, заключающемуся в реакции между бензолом и хлористым мышьяком с катализатором безводным хлористым алюминием по общему типу реакций Фриделя и Крафтса (669).



Однако, общий вывод по хлористому мышьяку не превышает в этом случае 40% — 45% теории.

Трифениларсин может быть также получен по методу Гриньяра из фенилмагниброма, при чем в этом отношении предложено несколько вариантов (670—674), как это видно из следующих уравнений:



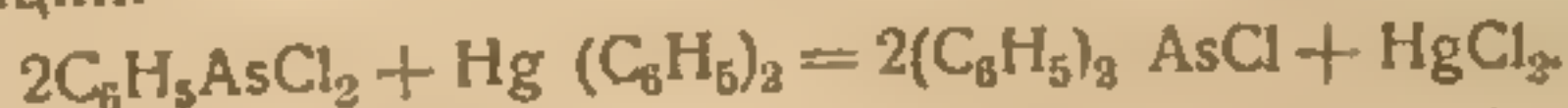
Трифениларсин — бесцветное кристаллическое тело с т. пл. около 60°. Т. к. в струе углекислоты без разложения — 300°. Удельный вес 3,06.

Трифениларсин нерастворим в воде и хорошо растворим в горячем спирте, бензоле и эфире.

Образует комплексные соединения с хлорной ртутью (I) и хлорплатиновой кислотой (II)



Дифенилхлорарсин может быть получен также при действии дифенилртути на фенилхлорарсин по реакции:



Способ этот имеет лишь исторический интерес, так как по нему впервые был получен дифенилхлорарсин (675).

#### Свойства дифенилхлорарсина.

**Физические свойства.** В чистом состоянии дифенилхлорарсин представляет собою бесцветные кристаллы, существующие в двух изоморфных формах — стабильной с т. пл. 38,7 — 38,9° и лабильной — с т. пл. 18,2 — 18,4°. Лабильная форма легко переходит в стабильную при соприкосновении с последней с выделением тепла. Обе формы имеют нормальный молекулярный вес.

Т. к. дифенилхлорарсина при нормальном давлении — 333°.

Температуры кипения ( $t^\circ$ ) в вакууме при давлении ( $p$ ) мм:

| $p$ | 10  | 17  | 20  | 30  | 42  | 55  | 102 | 139 | 320 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t$ | 180 | 189 | 193 | 205 | 214 | 224 | 245 | 253 | 285 |

Удельные веса дифенилхлорарсина ( $d$ ) при различных температурах ( $t$ )

| $t^\circ$ | 15   | 20   | 40    | 45    | 55    | 98    |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $d$       | 1,42 | 1,40 | 1,353 | 1,358 | 1,350 | 1,320 |



Упругость паров дифенилхлорарсина ( $p$ ) в мм ртутн при различных температурах ( $t^\circ$ ).

| $t^\circ$ | 0      | 20     | 25     | 45     |
|-----------|--------|--------|--------|--------|
| $p$       | 0,0001 | 0,0005 | 0,0007 | 0,0036 |
| $t$       | 55     | 65     | 75     | —      |
| $p$       | 0,0074 | 0,0146 | 0,0275 | —      |

Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле:

$$\lg p = 7,8930 - \frac{3,288}{273 + t}$$

Изменение упругости паров с изменением температуры изображено графически на рис. 115.

Летучесть дифенилхлорарсина очень незначительна - 0,1 мг/куб. м при  $20^\circ$  и 894 мг/куб. м при  $98^\circ$ .

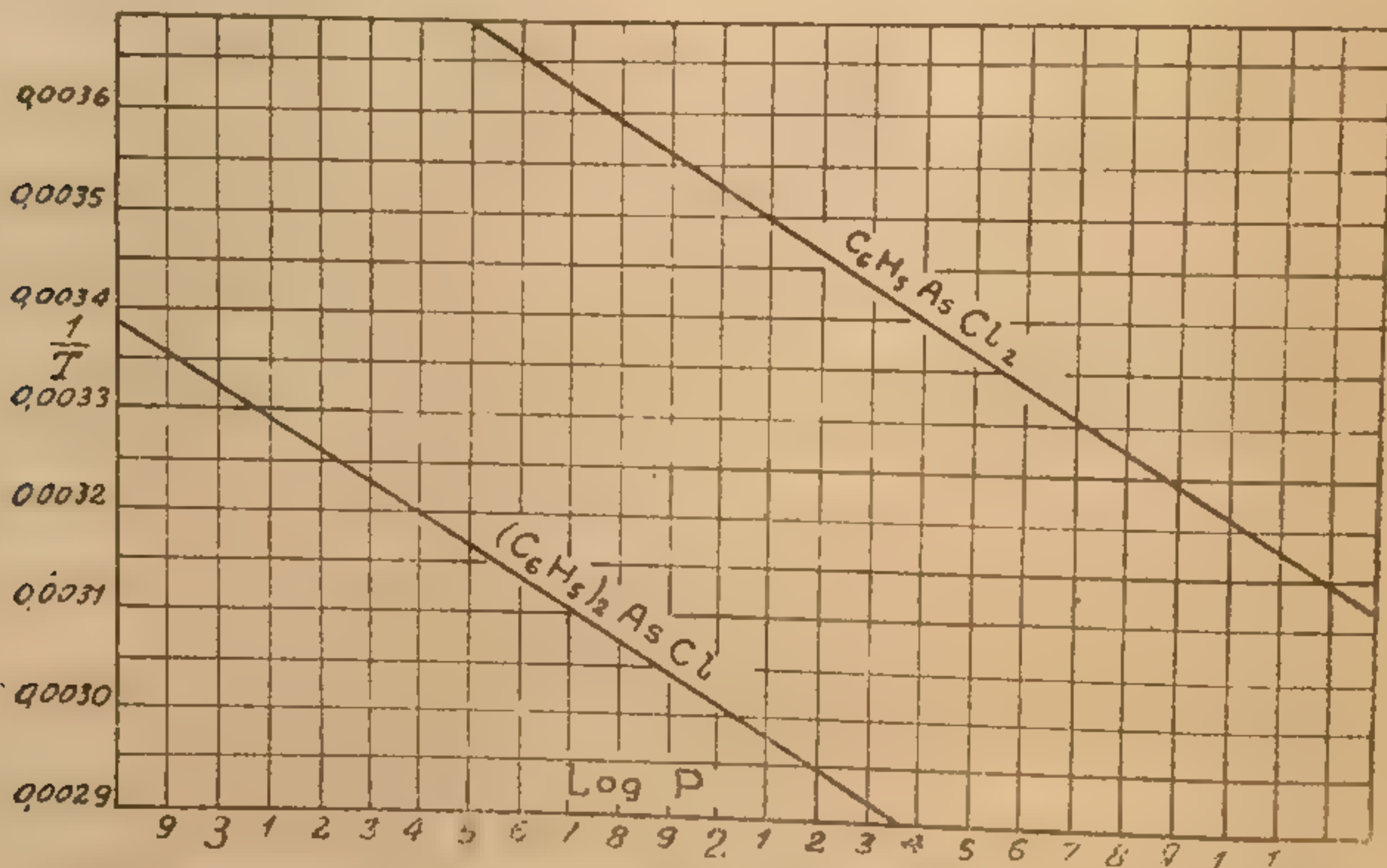


Рис. 115. Изменение упругости паров дифенилхлорарсина и фенилдихлорарсина с изменением температуры.

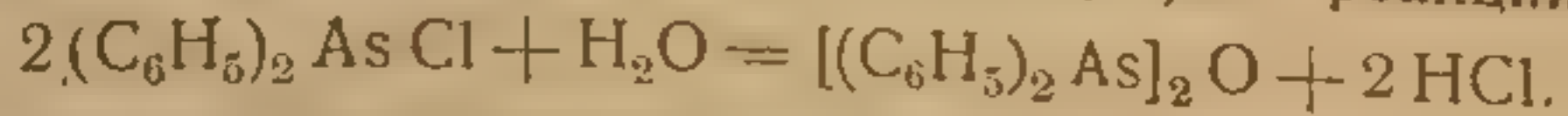
Технический продукт обладает сильно выраженной способностью к переохлаждению. Его т. пл. обычно  $44-45^\circ$ .

Удельная теплота дифенилхлорарсина 0,217 кал.; скрытая теплота испарения 56,6 кал. Коэффициент расширения 0,00075. Поверхностное натяжение 39,35 дин./см.

Дифенилхлорарсин весьма мало растворим в воде (меньше 0,2 г на 100 куб. см), значительно лучше растворим в спирте (20 г в 100 куб. см), еще лучше в бензоле (100 г в 100 куб. см) и керосине (50 г в 100 куб. см), а также в четыреххлористом углероде.

Из О. В. дифенилхлорарсин растворим в фосгене и хлорпикрине.

Химические свойства. Вода действует на дифенилхлорарсин с образованием окиси дифениларсина (т. пл.  $92,5-93,5^\circ$ ) по реакции:



Однако, скорость этой реакции при обычных условиях ничтожна.

Она приобретает  
растворима во влажно  
В присутствии  
растворяет. Спирт  
растворяет.  
Разложение  
нчим к последней  
в этом случае до  
Такое же ок  
кислотой.  
Алкоголяты и  
ния (642, 675):  
( $C_6H_5$ )  
( $C_6H_5$ )

При действии  
синсульфид (т. пл.  
20

При действии  
творе образуется

Дифенилхлор  
дифениларсинов,  
щих арсониевых с  
Дифенилхлор  
турам и частично  
Он не действе  
места спая.  
Из дымообра  
хлористый титан

ГОМОЛОГИ,  
Дифенилбром  
лично дифенилхл  
на бромистоводоро  
мышьяком при 30  
Представляет  
Дифенилиода  
способа при дей  
в запаянной труб  
мышьяком при 35  
Дифенилреда  
на дифенил  
соединение. Т  
Следует отм  
становлением диф  
анальгамированно  
ступа воздуха. Б  
174/25 мм (676).  
Обладает си  
легкой окисляемо



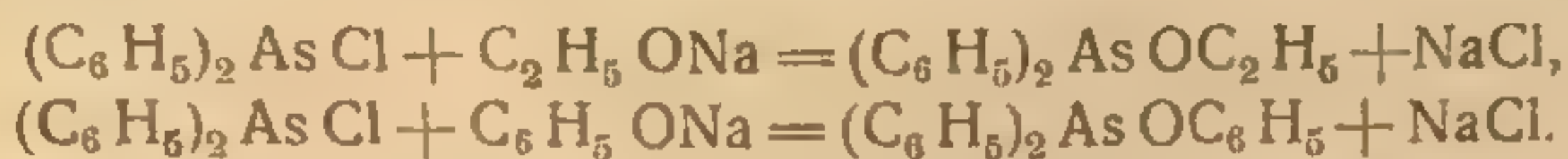
Она приобретает заметную скорость лишь при распылении дифенилхлорарсина во влажном воздухе.

В присутствии водной щелочи скорость реакции гидролиза также возрастает. Спиртовая щелочь действует еще быстрее в указанном выше направлении.

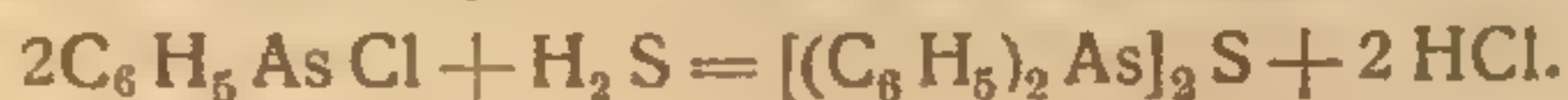
Разложение дифенилхлорарсина водой значительно ускоряется прибавлением к последней скипидара или оливкового масла, при чем окисление идет в этом случае до дифениларсиновой кислоты.

Такое же окисление идет при нагревании дифенилхлорарсина с азотной кислотой.

Алкоголяты и фенолят натрия реагируют с дифенилхлорарсином по уравнениям (642, 675):



При действии сероводорода на дифенилхлорарсин образуется дифениларсинсульфид (т. пл. 64—67°) (675, 663, 642) по реакции:



При действии на дифенилхлорарсин иодистого натра в ацетонном растворе образуется дифенилиодарсин (638) (т. пл. 45°) по реакции:



Дифенилхлорарсин присоединяет к себе галоиды с образованием тригалоидодифениларсинов, а также галоидные алкилы с образованием соответствующих арсониевых соединений.

Дифенилхлорарсин не вполне стоек по отношению к высоким температурам и частично разлагается при взрыве.

Он не действует на металлы — железо и свинец, но сильно разрушает места спая.

Из дымообразователей не может быть смешиваем с такими, как четыреххлористый титан и хлорное олово, так как разрушается ими.

#### ГОМОЛОГИ, АНАЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ ДИФЕНИЛХЛОРАРСИНА.

Дифенилбромарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}$  получается по диазоспособу аналогично дифенилхлорарсину с заменой в реакции (6) хлористоводородной кислоты на бромистоводородную, или же при нагревании трифениларсина с бромистым мышьяком при 300—350° (664).

Представляет собою твердое тело с т. пл. 54—56°.

Дифенилиодарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsI}$  получается помимо указанного выше способа при действии иодистоводородной кислоты на дифениларсинокись в запаянной трубке при 100° или при нагревании трифениларсина с иодистым мышьяком при 350—360° в течение 6 часов (664).

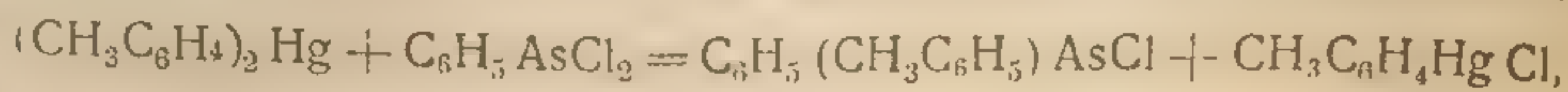
Дифенилроданарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCNS}$  получается при действии роданистого калия на дифенилхлорарсин в растворе ацетона. Токсичное, но мало стойкое соединение. Т. к. 230—233°/22—23 мм (636).

Следует отметить также дифениларсин  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH}$ , получаемый восстановлением дифениларсиновой кислоты в эфирном растворе при помощи амальгамированной цинковой пыли и соляной кислоты в отсутствии доступа воздуха. Бесцветная жидкость с приятным запахом, т. к. которой—174°/25 мм (676).

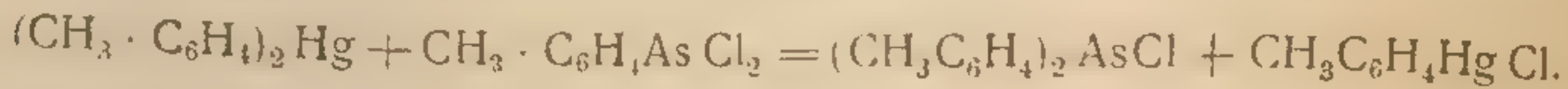
Обладает сильным раздражающим и токсическим действием, но в виду легкой окисляемости на воздухе не может быть применена в качестве О. В.



Из гомологов дифенилхлорарсина укажем на фенил-(п-толил)-хлорарсин, получаемый из ди-(п-толил) ртути и дифенилхлорарсина, по реакции (675):



и на ди-(п-толил)-хлорарсин (т. пл.  $45^\circ$ ), получаемый из ди-(п-толил) ртути и 4-метилфенилдихлорарсина (677) по реакции:



Ди- $\alpha$ -нафтилхлорарсин (т. пл.  $69^\circ$ ) и ди- $\beta$ -нафтилхлорарсин (т. пл.  $63^\circ$ ) получены действием хлористого мышьяка на соответствующие ртутные или магний-бром-органические соединения (678).

Все эти гомологи дифенилхлорарсина обладают сильным раздражающим действием.

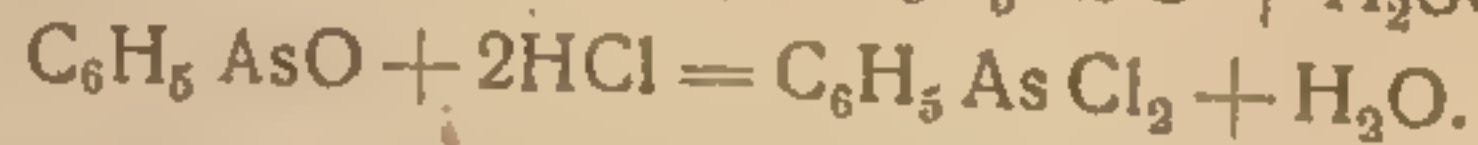
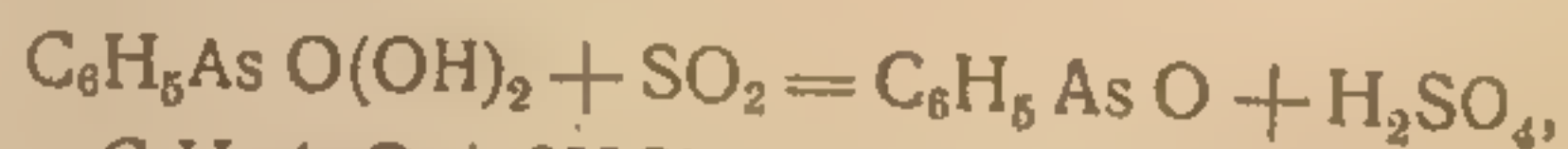
#### ФЕНИЛДИХЛОРАРСИН $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ . Молекулярный вес 223.

Боевая ценность фенилдихлорарсина значительно ниже боевой ценности дифенилхлорарсина, как вследствие более высокой концентрации для первого, так и меньшей способности к образованию стабильных аэрозолей.

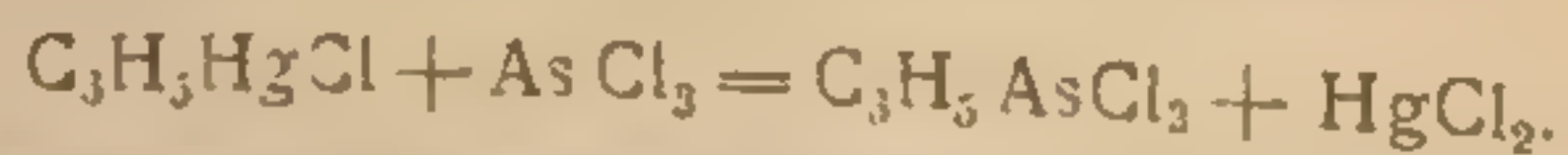
Фенилдихлорарсин присутствовал как примесь к дифенилхлорарсину в том случае, когда дифенилхлорарсин готовился по методу превращения трифениларсина.

Кроме уже рассмотренного случая превращения трифениларсина при нагревании его с хлористым мышьяком, а также способа Виланда, фенилдихлорарсин может быть получен по диазоспособу, при чем процесс доводится до момента получения фениларсоновой кислоты, которую затем подвергают восстановлению сернистым газом в солянокислом растворе.

Процесс идет по уравнениям:



Фенилдихлорарсин может быть также довольно удобно получен в лаборатории действием хлористого мышьяка на фенилхлористую ртуть (679) по реакции:



Фенилдихлорарсин — бесцветная, сильно преломляющая жидкость, слегка дымящая на воздухе, с т. к.  $252 - 259^\circ$  и  $118^\circ/78$  мм. Уд. вес при  $0^\circ - 1,65$ .

Упругость паров при данной температуре может быть вычислена по формуле

$$\lg p = 9,150 - \frac{3164}{273 + t}.$$

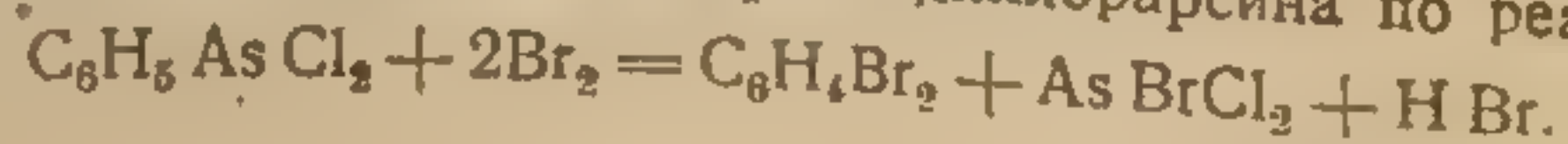
Изменение упругости паров с температурой см. рис. 115.

Летучесть при  $20^\circ - 404$  мг/куб. м.

Холодная и горячая вода не действуют на фенилдихлорарсин. Щелочи растворяют его с образованием нестойких солей фенил-мышьяковистой кислоты —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{Me})_2$ , где  $\text{Me} = \text{Na}$  или  $\text{K}$ .

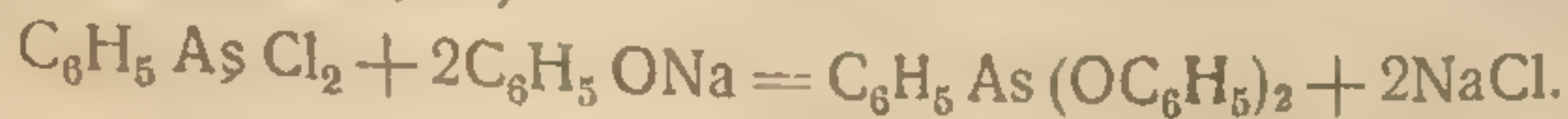
Фенилдихлорарсин подобно всем галоидным арсидам присоединяет хлор с образованием нестойкого фенилтетрахлорарсина.

Бром же вызывает разложение фенилдихлорарсина по реакции (680):

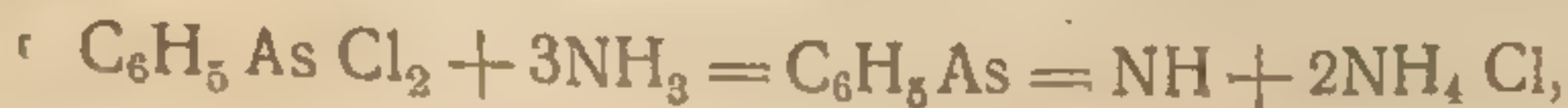




При действии алкоголятов и фенолятов натрия фенилдихлорарсин образует эфиры по реакции (680):



Характерно действие сухого аммиака и аминов на фенилдихлорарсин. Аммиак реагирует по уравнению:

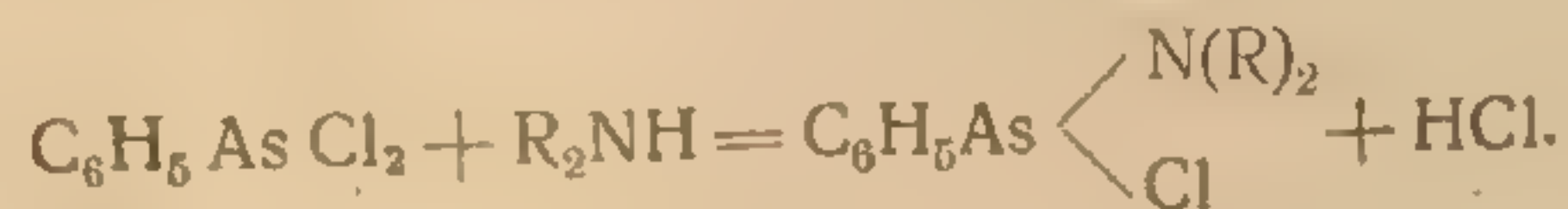
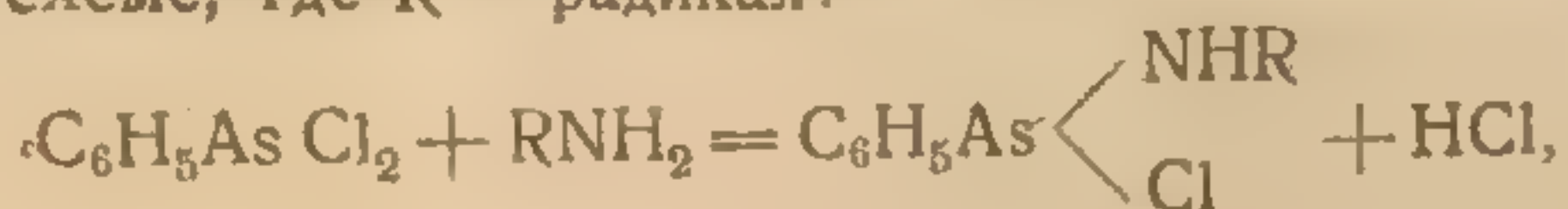


с образованием нестойкого фениларсинимида, под действием влаги, переходящего в окись фениларсина (681):

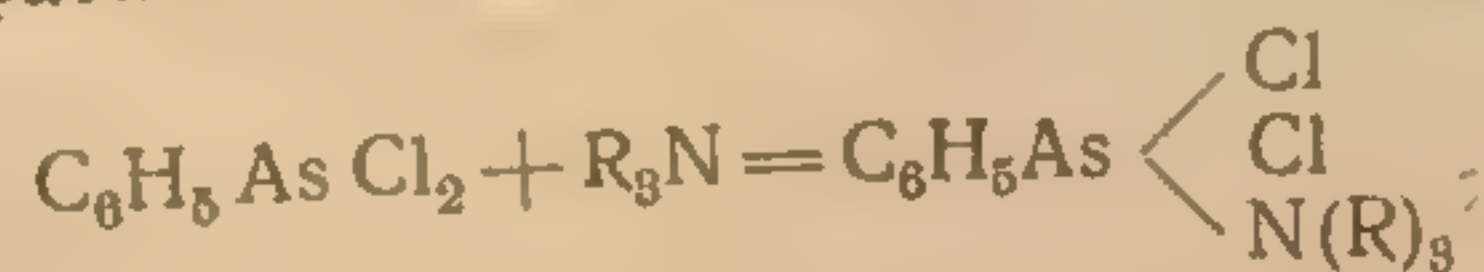


Иначе действуют амины (582).

Первичные и вторичные ароматические и алифатические амины реагируют по общей схеме, где R — радикал:



Третичные алифатические амины реагируют по схеме:



Образующиеся продукты не стойки и быстро разлагаются под действием влаги.

Из гомологов, аналогов и производных фенилдихлорарсина отметим следующие.

Фенилдибромарсин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsBr}_2$  (т. к.  $285^\circ$  с частичным разложением) образуется при действии бромистоводородной кислоты на окись фениларсина (683, 684).

Фенилдиiodарсин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsI}_2$  (т. пл.  $15^\circ$ ) получается аналогично предыдущему при действии иодистоводородной кислоты (685, 638).

Фенилдифторарсин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsF}_2$  (т. пл.  $31^\circ$ , т. к.  $213^\circ$ ) получается также аналогично при действии фтористоводородной кислоты.

Фенилдицианарсин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{CN})_2$  (т. пл.  $-78,5-79,5^\circ$ ) получается действием цианистого серебра на фенилдихлорарсин (686). Очень легко разлагается водой с образованием окиси фениларсина.

Следует отметить также фениларсин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$  (т. к.  $148^\circ$ ) получается восстановлением фениларсоновой кислоты амальгамированной цинковой пылью (687). Очень токсичен, вызывает сильные кожные ожоги, однако, подобно всем аналогично построенным арсидам, очень нестойк и легко разлагается кислородом воздуха.

Укажем также на бензилдихлорарсин  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{AsCl}_2$  (т. к.  $175^\circ/50 \text{ мм}$ ), получается нагреванием трибензиларсина с хлористым мышьяком в закрытых сосудах (688). Вещество очень токсично, но мало прочно.

Известен также многочисленный ряд производных фенилдихлорарсина, замещенных в ядре галоидами, группой нитро-, углеводородами и т. д.



# ДИФЕНИЛЦИАНАРСИН $(C_6H_5)_2 AsCN$ . Молекулярный вес 255.

Это О. В. по характеру своего действия напоминает дифенилхлорарсин, но боевые его концентрации еще ниже.

Применение дифенилцианарсина относится лишь к самому концу минувшей войны и потому это О. В. не является проверенным длительным боевым опытом.

Применяется в расчете на дымообразование.

## Способы получения.

Для получения дифенилцианарсина существует ряд методов.

В Германии во время войны его готовили действием насыщенного водного раствора цианистого калия или натрия (50% избытка против теории) на дифенилхлорарсин (198), по уравнению:



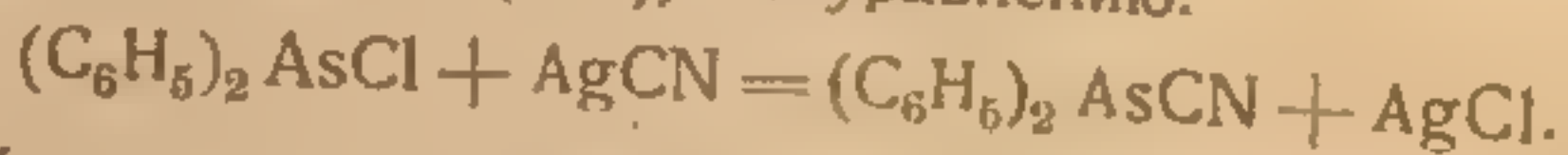
Реакция протекает при 60° и энергичном помешивании.

Однако, такой метод получения дифенилцианарсина нельзя признать целесообразным.

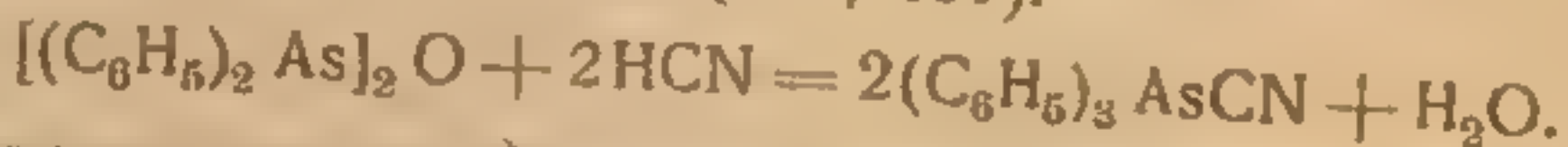
Цианистый калий или натрий имеют в водном растворе щелочную реакцию и довольно сильно гидролизуют дифенилхлорарсин, превращая его в дифениларсинокись. Эта окись попадает затем в дифенилцианарсин и делает его значительно менее устойчивым к действию влажности (см. свойства дифенилцианарсина).

Исходя из этого, был предложен другой метод получения дифенилцианарсина, заключающийся в действии сухого цианистого калия на раствор дифенилхлорарсина в абсолютном спирте.

Дифенилцианарсин может быть получен также при действии на дифенилхлорарсин цианистого серебра (663), по уравнению:



Он может быть получен также из окиси дифениларсина путем действия на нее сухим цианистым водородом (642, 689):



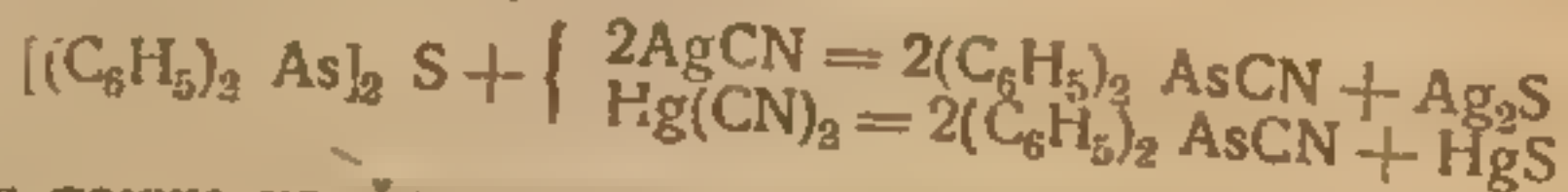
Реакция ведется при температуре 120—160°, при которой окись дифениларсина находится в расплавленном состоянии.

Если получение дифенилхлорарсина ведется по германскому диазоспособу, тогда, очевидно, экономичнее исходить для получения дифенилцианарсина из окиси дифениларсина, так как этот продукт является промежуточным в указанном способе и нет надобности превращать его в дифенилхлорарсин.

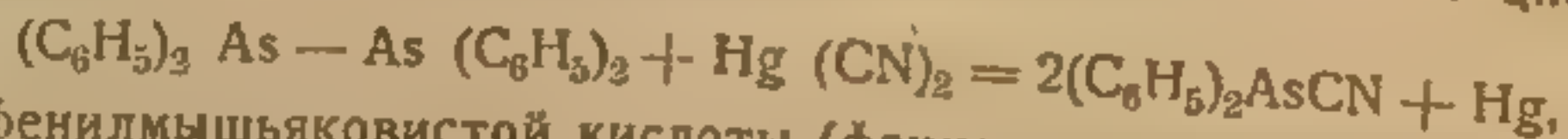
Если же получение дифенилхлорарсина ведется путем превращения трифениларсина, то выгоднее исходить из дифенилхлорарсина, не обрабатывая его для получения окиси.

Дифенилцианарсин может быть получен и по ряду других способов, имеющих лишь теоретическое значение (642, 663).

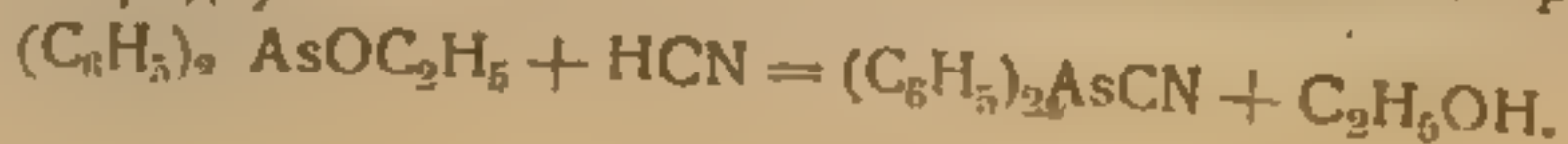
Так, он получается из дифениларсинсульфида при действии на него цианистого серебра или лучше — цианистой ртути, по уравнению:



Он получается также из фенилкакодила при действии на него цианистой ртути при температуре 250°:



или из эфира фенилмышьяковистой кислоты (фенилэтоксиларсина) при действии на него сухого цианистого водорода:





### Свойства дифенилцианарсина.

Чистый дифенилцианарсин представляет собой бесцветную кристаллическую массу, пахнущую чесноком и горьким миндалем. Его т. пл. 31,5°. Перегоняется в вакууме без разложения.

Температуры ( $t^\circ$ ) кипения в вакууме при давлении ( $p$ ) мм:

| $p$ | 10  | 12  | 13,5 | 21  | 85  | 103 |
|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|
| $t$ | 191 | 195 | 200  | 213 | 255 | 257 |

Удельный вес дифенилцианарсина 1,45.

Коэффициент расширения 0,00075. Поверхностное натяжение 41 дин/см.

Летучесть дифенилцианарсина очень мала—меньше 0,1 мг в куб. м.

Он образует достаточно стабильный дым.

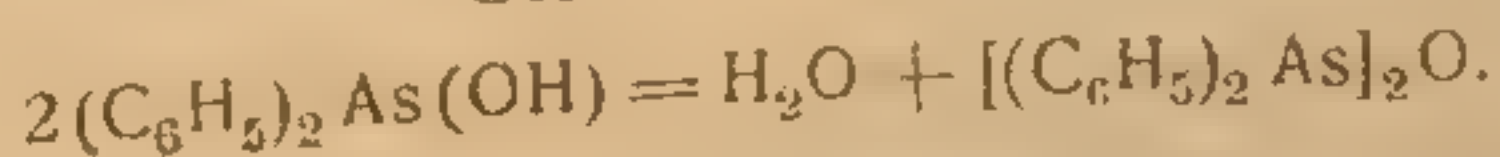
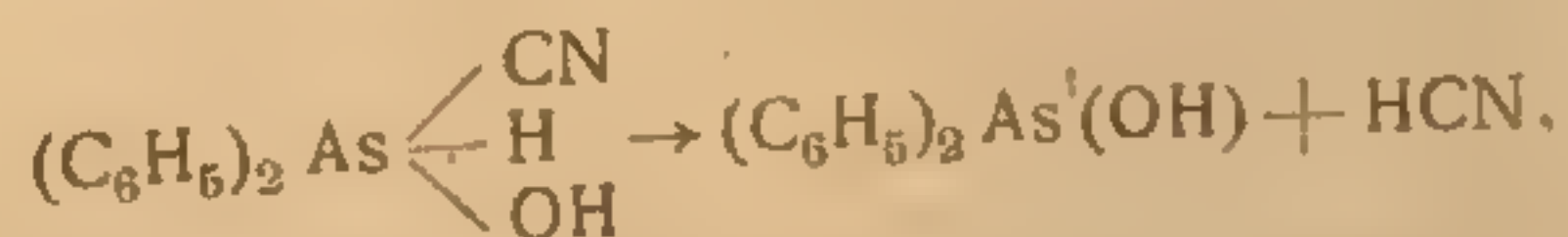
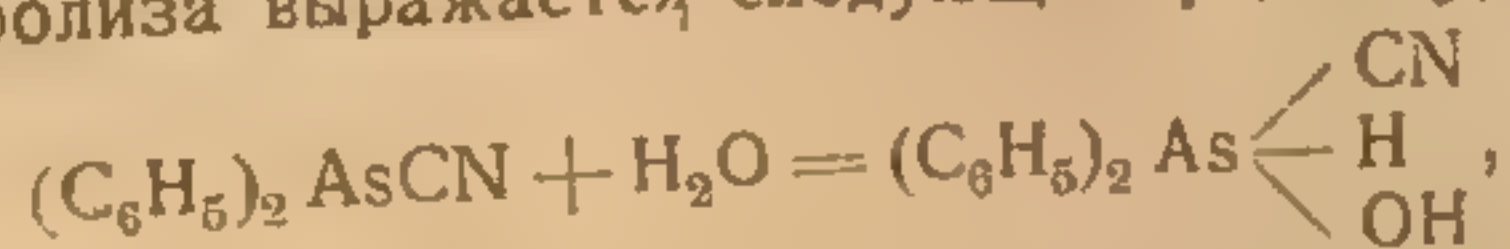
Технический дифенилцианарсин имеет т. пл. 23—30° и содержит всегда некоторое количество некристаллизующейся жидкости.

Дифенилцианарсин почти совершенно не растворим в воде, хорошо растворим в горячем спирте и многих других органических растворителях.

Вода при обычных условиях гидролизует чистый дифенилцианарсин весьма медленно. При большом избытке воды и при соприкосновении с нею дифенилцианарсина в течение часа с трудом удастся обнаружить лишь следы свободной синильной кислоты, являющейся одним из продуктов гидролиза.

Совершенно другая картина получается, если в продукте присутствует примесь дифениларсинокиси, или, если имеются даже ничтожные следы щелочи, вызывающие образование небольших количеств окиси, так как в ее присутствии процесс гидролиза идет далее каталитически и весь продукт, в конце концов, превращается в окись.

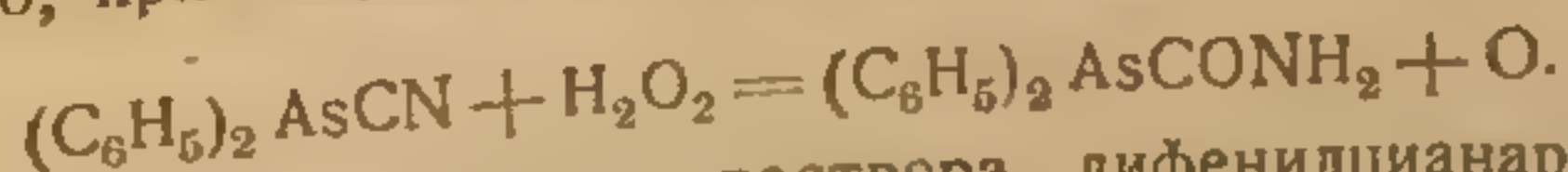
Механизм гидролиза выражается следующим рядом уравнений (642):



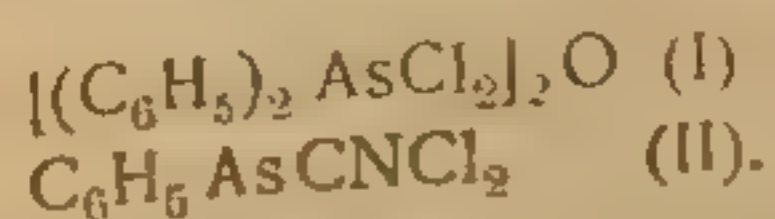
Дифенилцианарсин также легко превращается в окись при перегонке с водяным паром.

При нагревании дифенилцианарсина с концентрированной азотной кислотой или при действии на него перекиси водорода, а также бромной воды, происходит окисление дифенилцианарсина в дифениларсиновую кислоту.

При обработке дифенилцианарсина разбавленной перекисью водорода, а затем щелочью, при нагревании образуется дифениларсинформамид (690), по реакции:



При обработке бензольного раствора дифенилцианарсина хлором из раствора выпадает сначала вещество (I)—т. пл. 115°, а затем вещество (II) т. пл. 130—133° (642):



Оба вещества очень неустойчивы. Дифенилцианарсин на железо не действует, но подвергается в железе некоторому изменению.



### § 53. Гетероциклические мышьяковые соединения.

Эти соединения можно разделить на две основные группы:

1. Атом мышьяка находится в боковой цепи гетероцикла, образованного наличием какого-либо другого элемента (N, S и т. д.).
2. Атом или атомы мышьяка сами образуют гетероцикл.

Наиболее изученной и представляющей в настоящее время наибольший интерес для военно-химического дела является вторая группа указанных соединений.

Основные типы гетероциклов, относящихся к этой группе, приведены в таблице № 43.

Гетероциклы рассматриваемой группы находятся в полной аналогии с соответствующими азотными гетероциклами (см. табл. № 43). Один из них „арсантрен“ (II) представляет также аналогию гетероциклического соединения серы — „тиантрена“.

К фенарсазину (I) примыкают два подтипа А и Б — бензофенарсазин и дибензофенарсазин, включающие еще одно или два бензольных ядра соответственно.

Однако эти мышьяковые аналоги азотных гетероциклов удалось фактически синтезировать только для феназина.

Фенарсазин и арсантрен образуют ряд производных путем реакций присоединения. Все остальные служат лишь гипотетическими родоначальниками ряда производных, теоретически получающихся путем замены водорода, стоящего у мышьяка, различными элементами или группами.

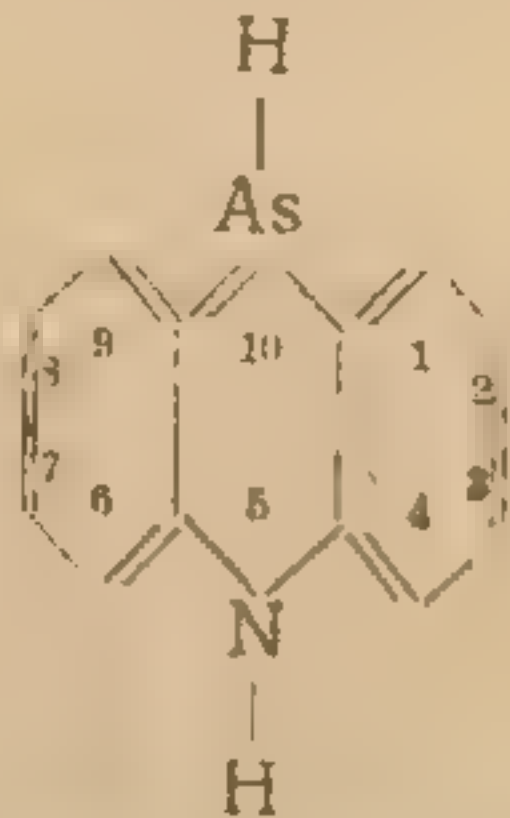
По характеру своих производных все указанные типы гетероциклических соединений обнаруживают в общем известное сходство.

В этих производных атом мышьяка может быть трехвалентным и пятивалентным.

Необходимо дать указание относительно номенклатуры производных фенарсазина, так как различные авторы строят эту номенклатуру на различной основе.

Одни — рассматривают фенарсазин (с водородом, присоединенным к азоту) как радикал и производят название следующим образом — хлористый фенарсазин, окись фенарсазина, фенарсазин сульфид и т. д.

Другие исходят из гипотетического типа — 5, 10-дигидрофенарсазина:



и путем замещения водорода получают номенклатуру производных.

Например, хлористый фенарсазин = 10-хлоро-5, 10-дигидрофенарсазин; фенарсазинокись = 10,10'-окси-5, 10-дигидрофенарсазин и т. д.

АДАМСИТ  $\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsCl}$ . Молекулярный вес 277.

Вещество, названное адамситом по фамилии открывшего его в 1918 году



ТАБЛИЦА 43.

Основные типы мышьяковых гетероциклов.

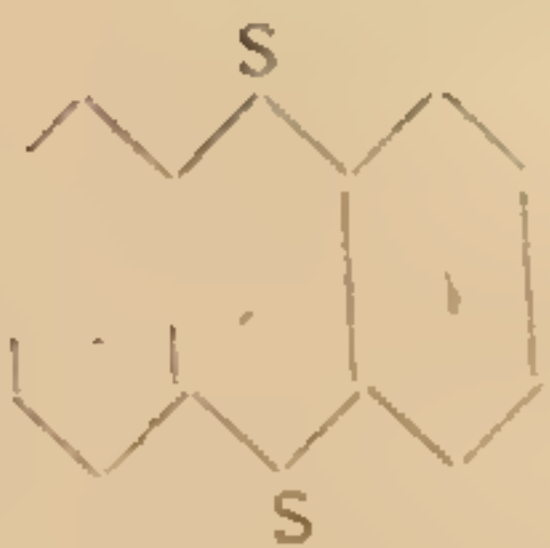
(Сравнительно с гетероциклами других элементов).

N

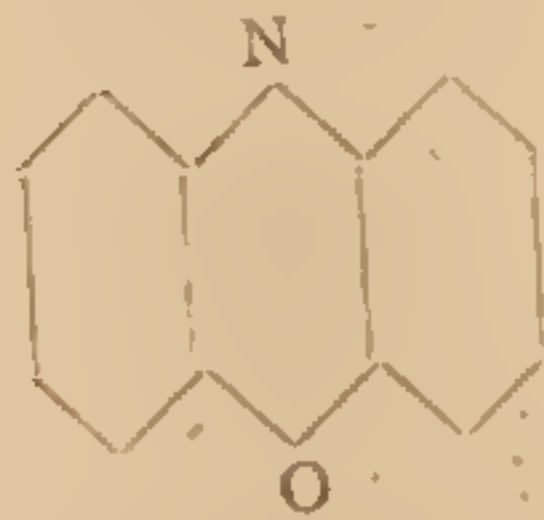


N

Феназин



Тиантрен

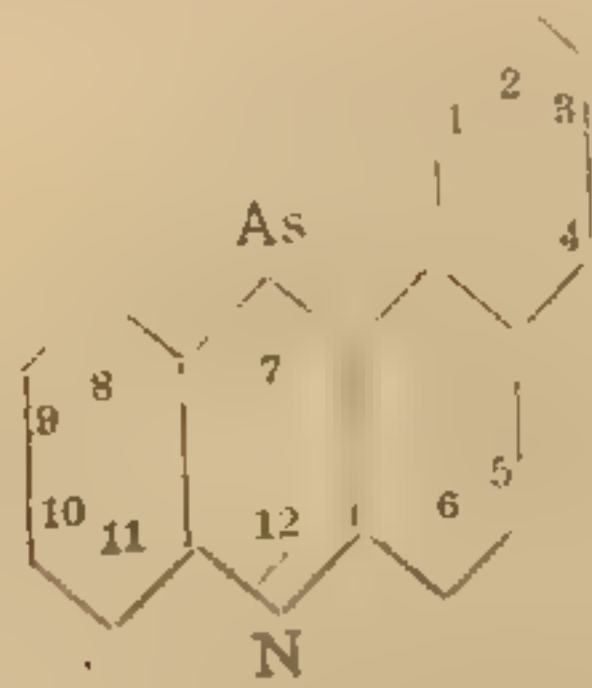


Феноксазин

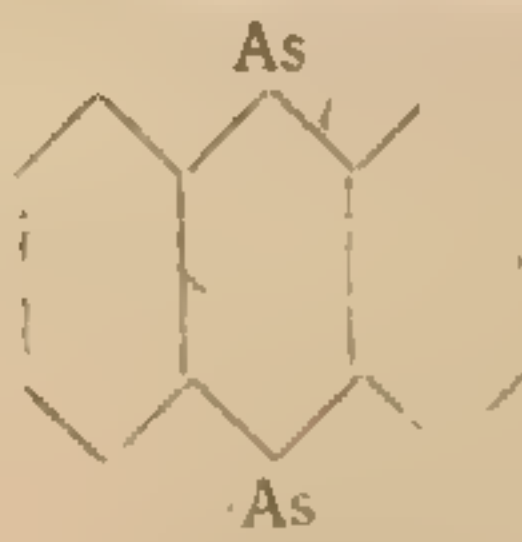


O-O' Дифениленимин

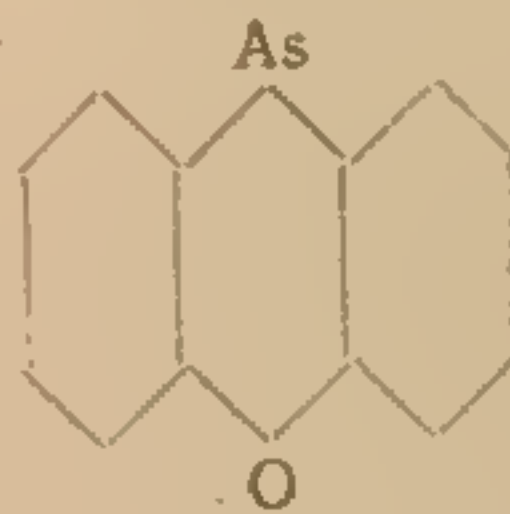
Подтип А



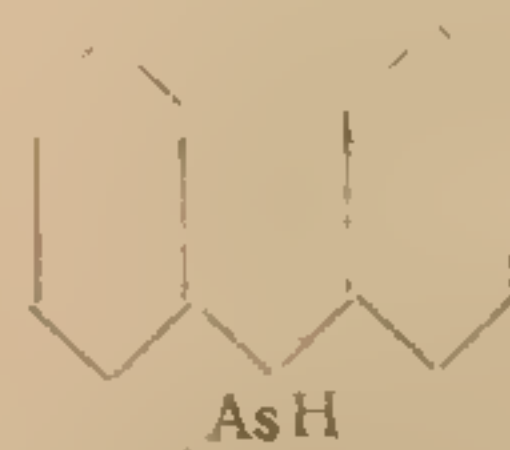
γ-Бензофенарсин

Фенарсазин<sup>1</sup>

Арсантрен

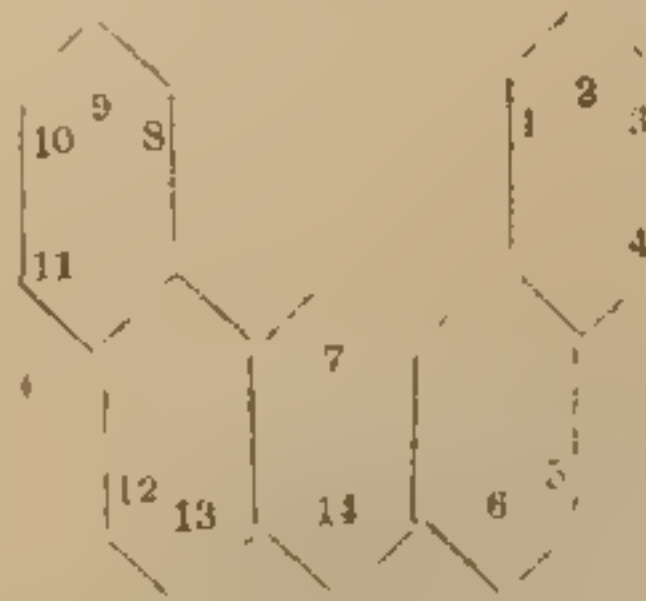


Феноксарсин



O-O' Дифенилиленарсин

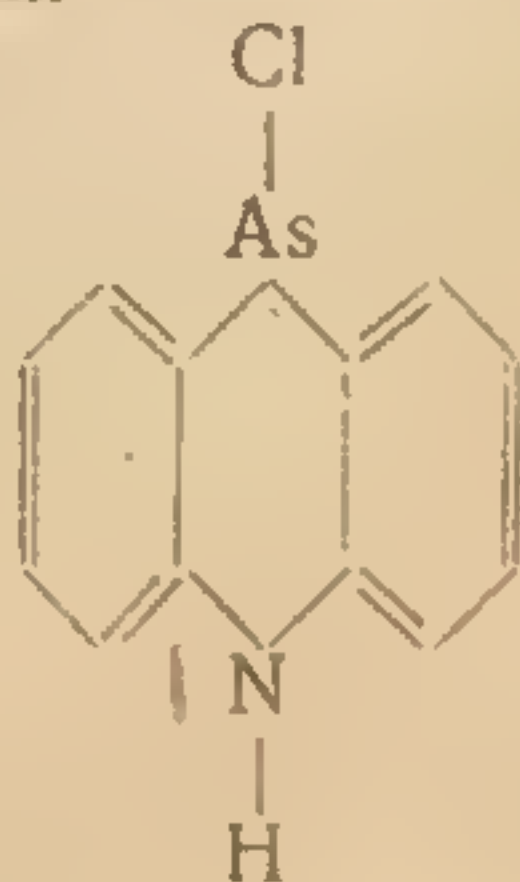
Подтип Б



Дибензофенарсазин



американского химика Адамса, <sup>1)</sup> в химическом отношении представляет собой 10-хлоро-5, 10-дигидрофенарсазин:



В литературе встречаются для него и другие названия—фенарсазингидрохлорид, хлорфенарсазин, дифениламинхлорарсин. Последнее название совершенно неправильно.

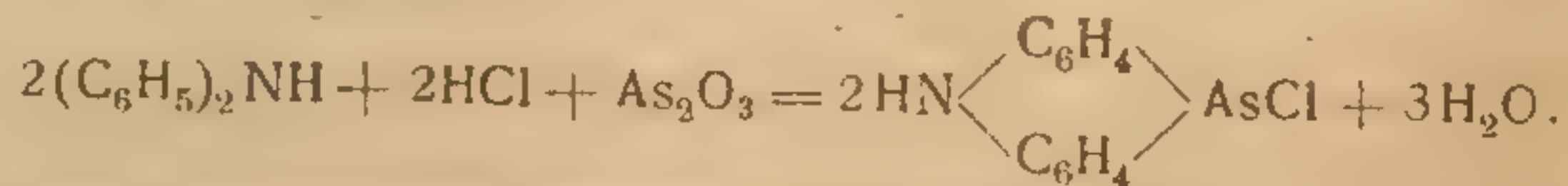
По характеру своего действия и военного применения вещество это весьма близко к дифенилхлорарсину.

Адамсит имеет некоторое мирное применение—главным образом, для окуливания плодовых деревьев.

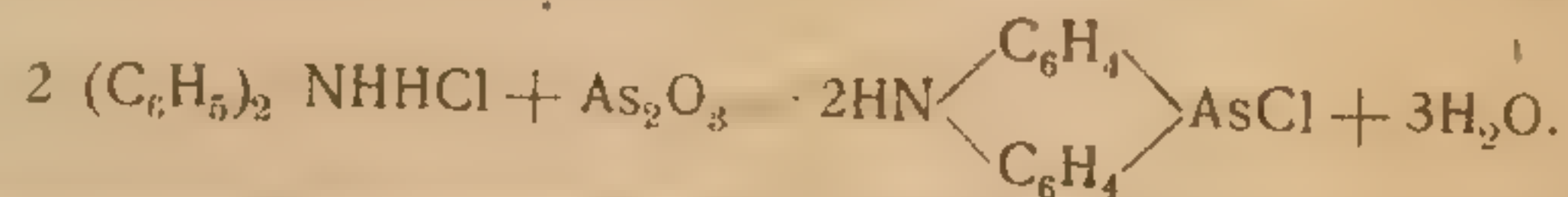
#### Способы получения.

Для технического получения адамсита существует ряд методов (691—693), основанных на трех по существу аналогичных реакциях, протекающих при высокой температуре:

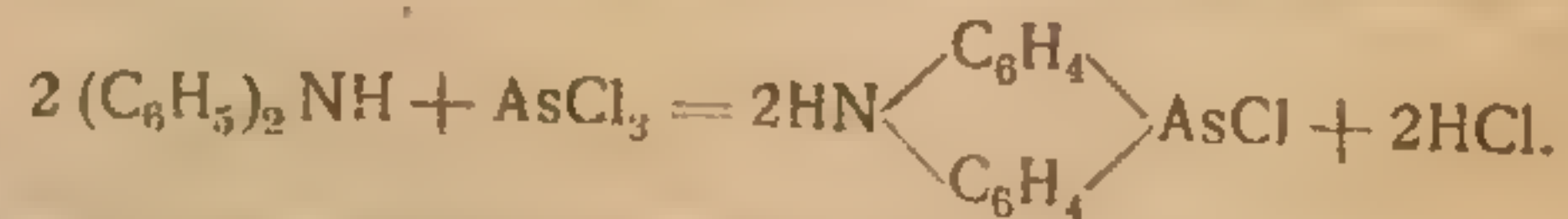
1) Дифениламин взаимодействует с хлористоводородной кислотой и мышьяковистым ангидридом:



2) Хлористоводородный дифениламин взаимодействует с мышьяковистым ангидридом:

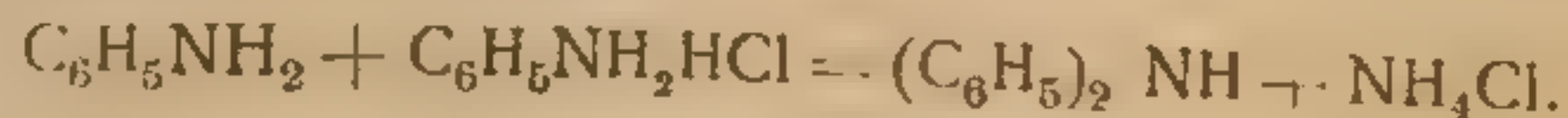


3) Дифениламин взаимодействует с хлористым мышьяком:



Как видно из приведенных реакций, для получения адамсита по любому из указанных способов, необходим дифенидамин.

Дифениламин получается обычно в технике взаимодействием анилина с хлоргидратом анилина по реакции:



Приготовление хлоргидрата анилина является, хотя и простой, но длительной операцией.

В глиняный или деревянный освинцованный сосуд вносят 100 кг анилина и 130—135 кг чистой свободной от хлора соляной кислоты (уд. вес 1,1955). При этом производится помешивание; приток кислоты прекращают тогда,

<sup>1)</sup> Приоритет этого открытия оспаривается немецкой фирмой Байера немецкий патент 281 049 (1914 г.).



когда фуксиновая бумажка меняет свой цвет. После стояния в течение 3-4 дней выпускают маточный раствор и кристаллы хлоргидрата анилина промывают очень небольшим количеством воды. После этого продукт подвергается сушке при  $50^{\circ}$ . Маточный раствор или концентрируется, или же из него регенирируется анилин.

Т. пл. хлоргидрата анилина —  $198^{\circ}$ , т. к. —  $245^{\circ}$ .

Для получения дифениламина нагревают молекулярные количества анилина и хлоргидрата анилина в течение 10 часов в автоклавах до  $200-300^{\circ}$ , при чем пары воды, часто присутствующие в смеси, должны выпускаться из автоклава, так как даже следы ее вредно влияют на ход процесса.

Чтобы удалить из полученного продукта непрореагировавший анилин, продукт вываривают в очень слабой соляной кислоте. Нерастворимый дифениламин застывает при охлаждении и очищается перегонкой с перегретым паром или в вакууме.

Т. пл. дифениламина —  $54^{\circ}$ , т. к. —  $302^{\circ}$ .

Дифениламин играет важную роль в промышленности красителей; он имеет также значение как стабилизатор пироксилиновых порохов.

Получение адамсита по реакции (1) нашло свое техническое осуществление в американском процессе (692).

Смесь молекулярных пропорций дифениламина и мышьяковистого ангидрида расплавлялась и в расплавленную смесь пропускался хлористый водород в пропорции, необходимой для образования одной молекулы соляной кислоты. После этого масса нагревалась до  $200^{\circ}$  и реакция заканчивалась, когда прекращалось выделение паров воды.

Получение адамсита по реакции (2) нашло свое осуществление в итальянском способе (691).

Расплавленный дифениламин обрабатывался небольшим избытком соляной кислоты (уд. вес 1,18) в очень широких и мелких ваннах из эмалированного или освинцованного чугуна с двойным дном. Полученный таким образом хлоргидрат дифениламина высушивался при  $50-60^{\circ}$  и смешивался с мышьяковистым ангидридом. Вся смесь нагревалась при постоянном размешивании в чугунном сосуде, закрытом герметической крышкой, снабженной широкой отводной трубой. При  $130^{\circ}$  происходило плавление массы, а при  $140-150^{\circ}$  реакция делалась очень энергичной и освобождалась вода, выходящая через отводную трубу. Через 4 часа после расплавления массы температуру подымали до  $200^{\circ}$ . Процесс заканчивался, когда прекращалось выделение воды. Выход  $90-95\%$  теории.

Получение адамсита по реакции (3) нашло свое осуществление в английском способе.

Адамсит приготавливался в чугунных незмалированных котлах с двойными стенками. Котлы эти закрывались герметическими крышками и соединялись с вертикальными холодильниками. Кроме того, с реактором были соединены два мерника, отмерявшие дифениламин в расплавленном состоянии и хлористый мышьяк. Реактор работал без мешалок. Нагревание производилось маслом, циркулировавшим между стенками котла. Это же масло служило для обогрева сточной трубы, присоединенной ко дну реактора и служившей для выгрузки продукта. Температура масла у входа в реактор была  $230^{\circ}$ , а у выхода —  $190^{\circ}$ .

Аналогичный процесс проводился во Франции с той только разницей, что нагревание реактора производилось непосредственно огнем и реакционная масса подвергалась непрерывному перемешиванию.

Немецкий процесс (693) отличается тем, что расплавленная масса готового продукта выливалась в алкоголь.

Английский и французский методы получения адамсита давали почти теоретический выход продукта.



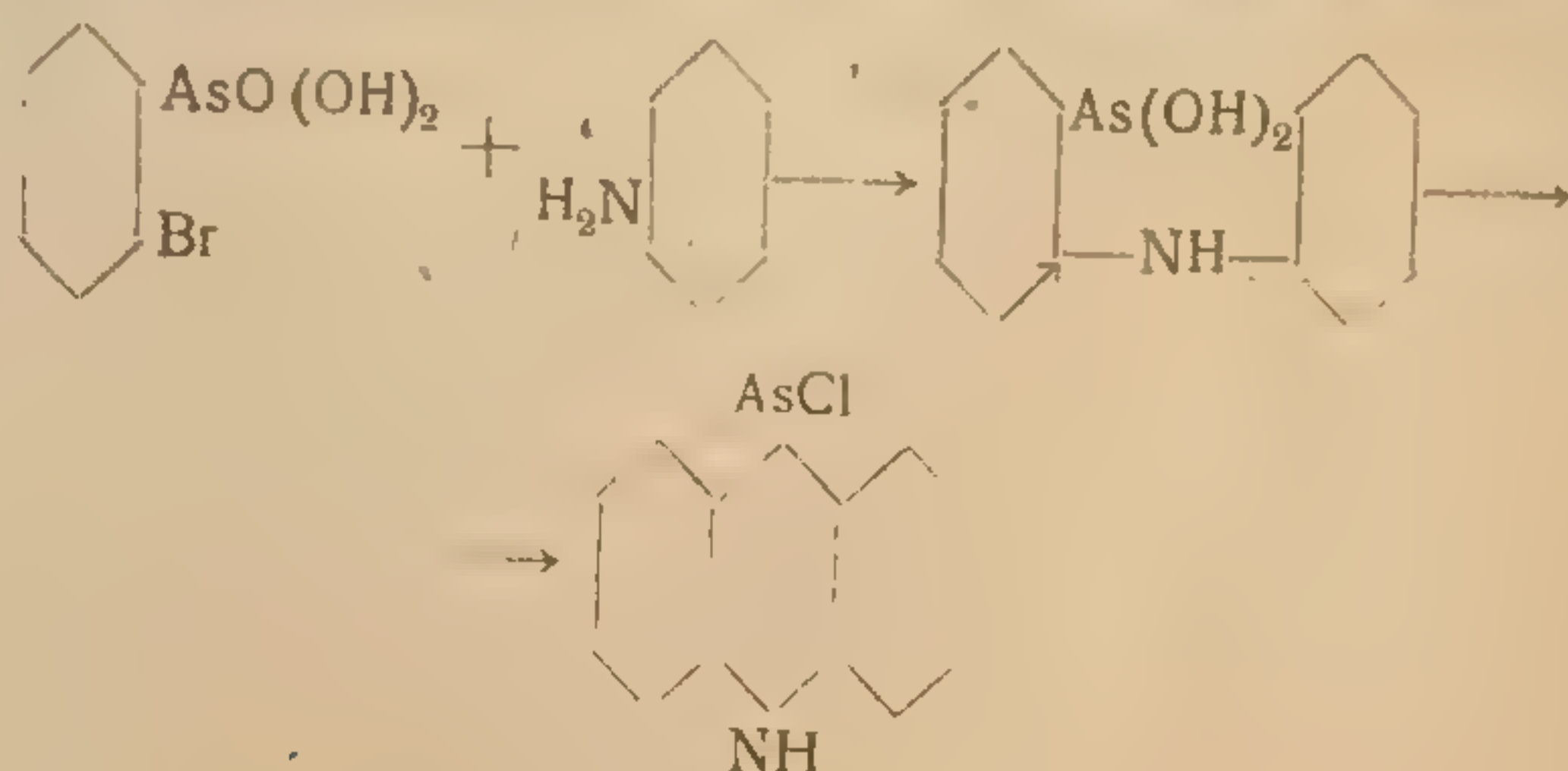
Лабораторное исследование над процессом получения адамсита производилось Виландом и Буртоном.

Буртон (695) проводил реакцию в растворе О-дихлорбензола; в этом случае, по его исследованию, получается очень чистый адамсит в виде светло-желтых кристаллов. Метод Виланда (694) не представляет отличий от английского метода.

Льюис получал адамсит из дифенилгидразина  $(C_6H_5)_2NNH_2$  и хлористого мышьяка (697).

Этот интересный с теоретической стороны способ сводится по существу к указанной выше реакции между дифениламином и хлористым мышьяком, так как дифенилгидразин при температуре кипения разлагается на дифениламин и другие продукты.

С точки зрения доказательства строения адамсита представляет также интерес получение адамсита из О-бромфениларсиновой кислоты и анилина с последующим замыканием кольца образовавшейся таким образом дифениламин-мышьяковистой кислоты в присутствии концентрированной соляной кислоты. Реакция протекает по следующей схеме (695, 696):



### Свойства адамсита.

Химически чистый адамсит — порошок желтого цвета с т. пл.  $193^\circ$ .

Технический адамсит — зеленого или темно-коричневого цвета, что зависит от примесей красителей, образующихся в результате побочных реакций, идущих при получении адамсита.

Адамсит кипит при атмосферном давлении  $410^\circ$  с разложением.

Упругость паров адамсита ( $p$ ) в мм ртуты при различных температурах ( $t^\circ$ ):

| $t^\circ$ | 0                   | 20                  | 40                  | 100                |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $p$       | $5 \times 10^{-16}$ | $2 \times 10^{-13}$ | $3 \times 10^{-11}$ | $2 \times 10^{-6}$ |

Он обладает способностью возгоняться, образуя при возгонке достаточно стабильный дым.

Адамсит может быть выкристаллизован из толуола и ксилола. С рядом других растворителей (уксусная кислота, тетрагидроэтан, хлорбензол, О-дихлорбензол, ацетон и четыреххлористый углерод) адамсит образует комплексные соединения, разлагающиеся только при  $110^\circ$ .

Такое же комплексное соединение адамсит образует с хлористым мышьяком. Концентрированный раствор адамсита в хлористом мышьяке выделяет на холоду ярко-красные кристаллы этого соединения, которое разлагается при хранении и при промывке его растворителями.

С серной и муравьиной кислотами адамсит дает красивое темно-красное или фиолетовое окрашивание, о причине которого нельзя сказать ничего окончательного.

Вода гидролизует адамсит только при высокой температуре, и то лишь частично.

Эта же окислительная реакция дифениламина приводит к образованию азотной кислоты.

Азотная кислота и пара-производные.

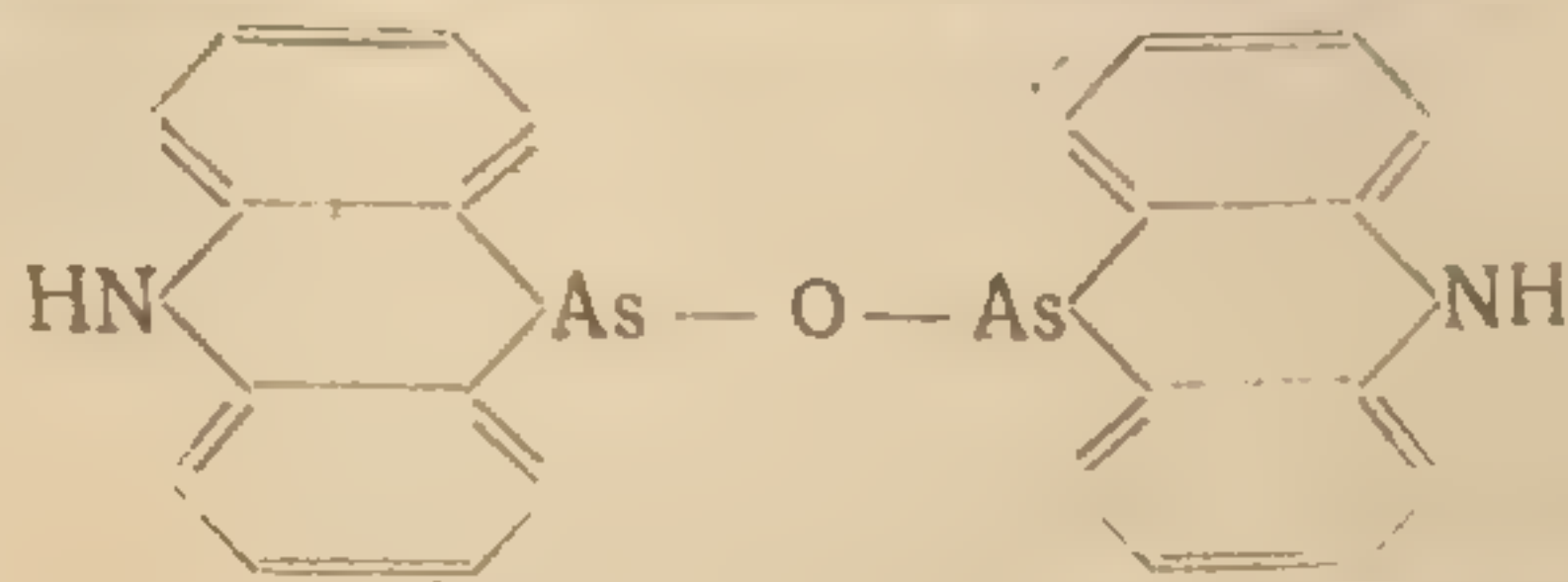
При действии образуются третичные.

При кипячении фенолсазона (694):

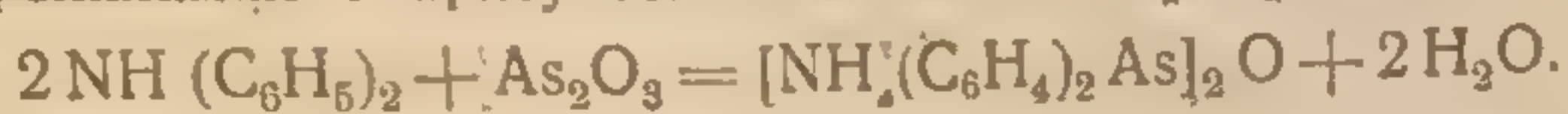
При восстановлении фосфором (10,10'-ди-... 698):



В присутствии щелочей гидролиз идет быстрее с образованием 10-10'-окси — 5, 10 — дигидрофенарсазина (окиси фенарсазина) — т. пл. 350°:

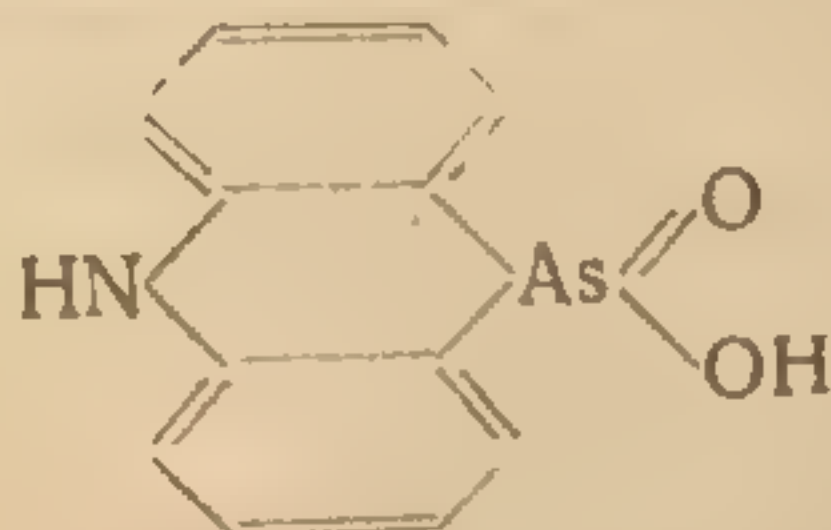


Эта же окись может быть получена при действии мышьяковистого ангидрида на дифениламин в присутствии пятиокси фосфора (695) по реакции:

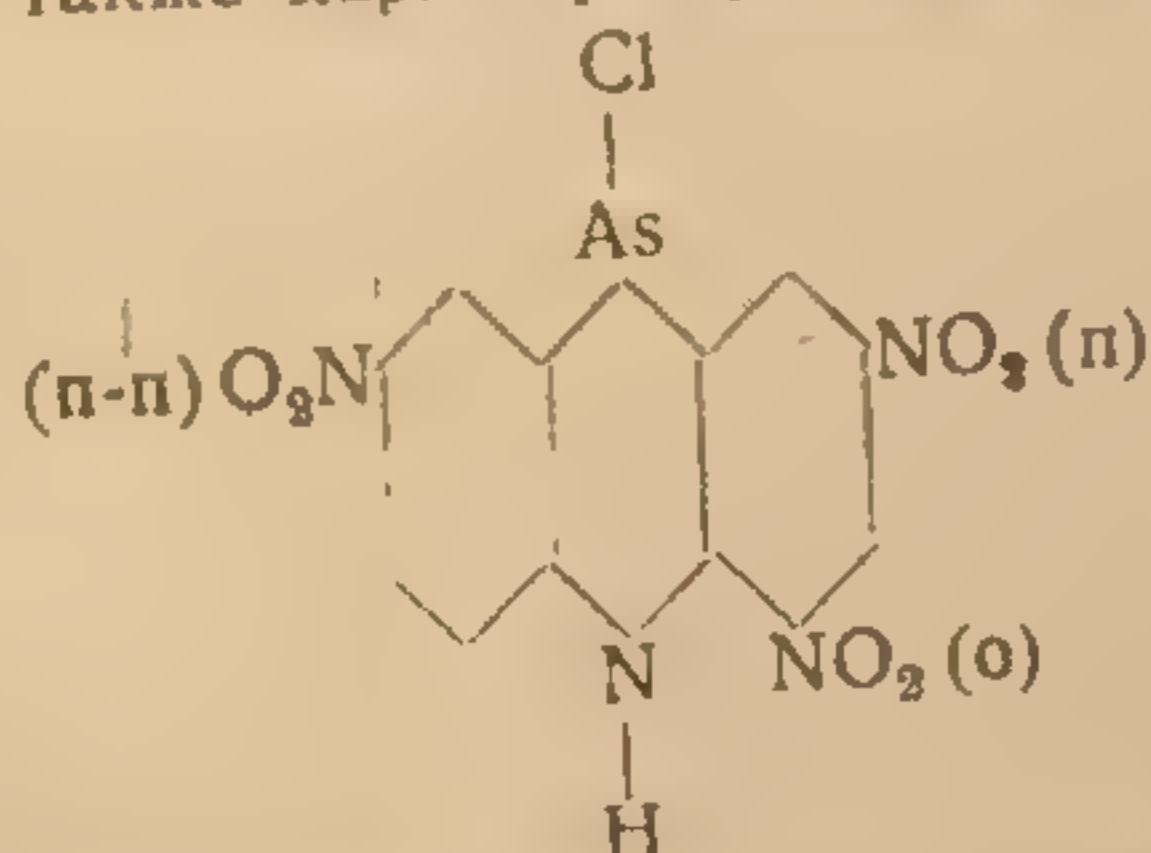


Окись эта обладает сильными раздражающими свойствами.

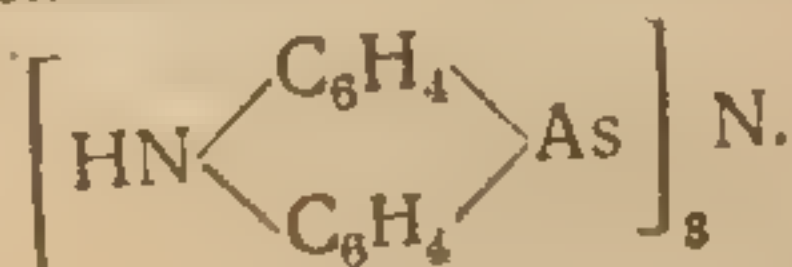
При действии на адасит сильных окислителей, например — перекиси водорода образуется фенарсазиновая кислота (т. пл. около 300°):



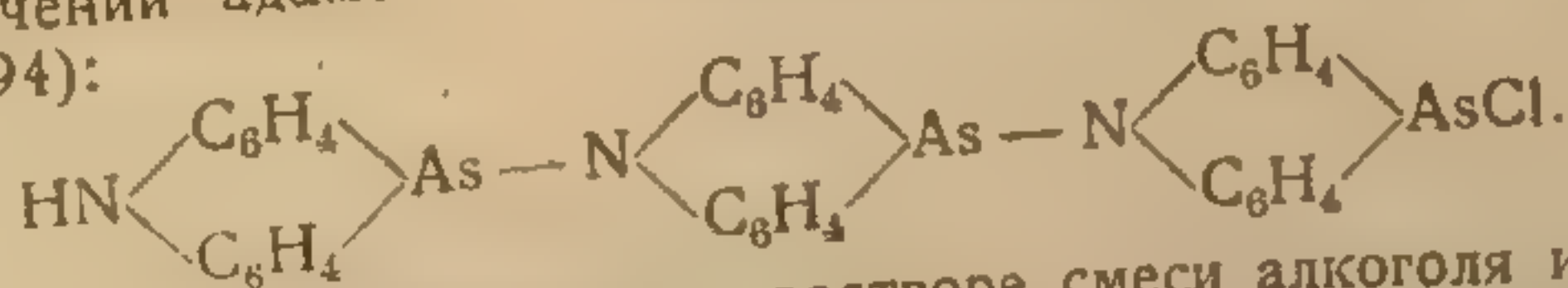
Азотная кислота (дымящаяся) нитрует адасит с образованием орто- и пара-производного, а также пара-пара-производного (694):



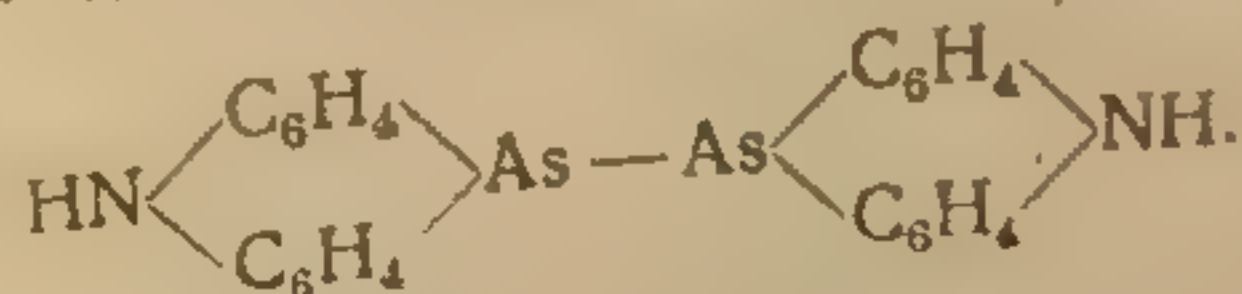
При действии сухого аммиака на раствор адасита в кипящем ксилоле образуется третичный фенарсазиновый амин (694) (т. пл. 295 — 300°):



При кипячении адасита с сухим пиридином образуется хлористый три-фенарсазин (694):



При восстановлении адасита в растворе смеси алкоголя и ацетона при помощи фосфорноватистой кислоты образуется гетероцикл какодиловой структуры — 10,10'-ди-5, 10-дигидрофенарсазин (т. пл. 304 — 305° с разложением) 698):



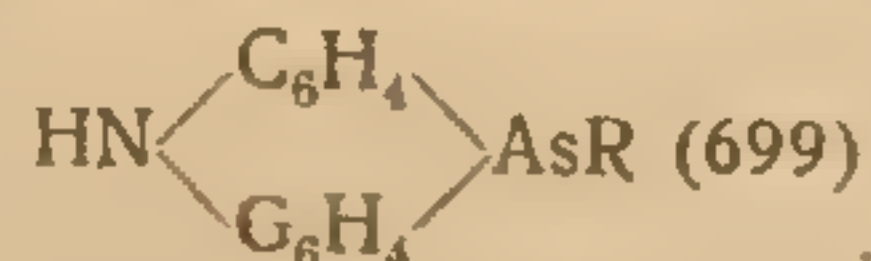


При действии алкоголятов или фенолята натрия на адасит получают эфиры общей формулы:



Таким образом получены — метиловый эфир — т. пл. 194°, бутиловый — т. пл. 168° и ряд других.

При действии реактива Гриньяра на адасит образуется его алкил- и арил-производные формулы:



$\text{R} = \text{CH}_3$  — т. пл. 150°;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  — т. пл. 75°;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  — т. пл. 142°.

#### АНАЛОГИ, ГОМОЛОГИ И ПРОИЗВОДНЫЕ АДАМСИТА.

Бромистый фенарсазин и иодистый фенарсазин могут быть получены непосредственной конденсацией дифениламина с бромистым и иодистым мышьяком соответственно (695).

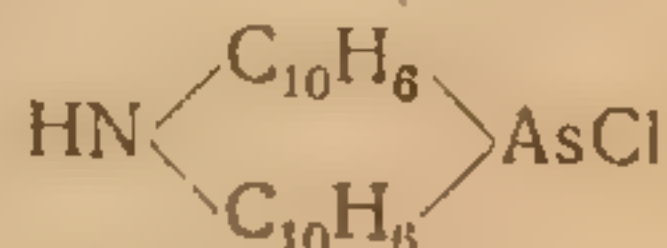
Цианистый фенарсазин (т. пл. 227—228° с разложением) получается действием на адасит цианистого серебра (700).

Вещество это очень непрочное.

7-хлоро-7, 12-дигидро-γ-бензофенарсазин (хлористый γ-бензофенарсазин) — т. пл. 219° — получается при конденсации фенил-α-нафтиламина с хлористым мышьяком (697) по реакции:



14-хлоро-14, 7-дигидродибензофенарсазин (хлористый дибензофенарсазин) — т. пл. 355°:



получается аналогично предыдущему из ди-α-нафтиламина и хлористого мышьяка (701, 695).

Оба эти соединения по своим химическим и токсическим свойствам весьма напоминают адасит.

Известен ряд производных адасита, получающихся путем замещений в ядре.

Нитропроизводных адасита мы уже касались выше — они получают непосредственным нитрованием адасита.

М-амино-производное получается в виде хлоргидрата при нагревании 3-аминодифениламина с хлористым мышьяком при 140—170° (694).

П-амино-производное получается путем восстановления в солянокислом растворе соответствующей п-нитрофенарсазиновой кислоты (получаемой непосредственным нитрованием фенарсазиновой кислоты) (694).

Нитро- и amino-производные обладают сильными раздражающими свойствами.

Следует отметить фенарсазин (см. таблицу № 43), получаемый перегонкой метилового эфира фенарсазина с дифениламином в вакууме.

Это — непрочное тело, легко окисляющееся при действии влаги, т. пл. 310° (694).

Известны также и другие многочисленные производные адасита, токсические свойства которых не исследованы (702, 703).



УСЛОВНЫЕ НАЗВАНИЯ О. В., ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В ЛИТЕРАТУРЕ

|             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| Bertollite  | Хлор.                                |
| Forestite   | Синильная кислота.                   |
| Ring        |                                      |
| Klopp       | Хлорпикрин.                          |
| Aquinite    |                                      |
| Collogite   | Фосген.                              |
| Camite      | Бромбензилцианид.                    |
| Clairsite   | Перхлорметилмеркаптан.               |
| Lost        | Иприт (горчичный газ, желтый крест). |
| V. M. Stoff |                                      |
| Palite      | Хлорметиловый эфир.                  |
| Surpalite   | Дифосген.                            |
| Perstoff    |                                      |
| Zyklon      | Метиловый эфир цианугольной кислоты. |
| Cici        | Дихлорметиловый эфир.                |
| Bibi        | Дибромметиловый эфир.                |
| C.-Stoff    | Метилхлорсульфат.                    |
| Villantite  |                                      |
| Sulvinite   | Этилхлорсульфат.                     |
| Medicus     | Метилдихлорарсин.                    |
| Dick        | Этилдихлорарсин.                     |
| Pliifikus   | Фенилдихлорарсин.                    |
| Clark I     | Дифенилхлорарсин.                    |
| Clark II    | Дифенилцианарсин.                    |
| Cyan D. A.  |                                      |
| Marsite     | Хлористый мышьяк.                    |
| K-Stoff     | Фенилкарбиламинхлорид                |
| T-Stoff     | Бромистый ксилит.                    |
| Hexa-Stoff  | Трифосген.                           |
| Grandite    | Хлорацетофенон.                      |
| Papite      | Акролеин.                            |
| Lacrimite   | Тиофосген.                           |
| Clairsite   |                                      |
| Cyclite     | Бромистый бензил.                    |
| Tonite      | Хлорацетон.                          |
| Blotite     | Бромацетон.                          |
| Kompellite  | Бромистый циан.                      |
| Opacite     | Хлорное олово.                       |
| Fumigerite  | Четыреххлористый титан.              |



ТАБЛИЦА 44.

Характерные смеси О. В., применявшиеся в минувшую войну.

|                                    |     |                             |                              |
|------------------------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|
| Бромацетон . . . . .               | 80% | }                           | франц. „мартонит“            |
| Хлорацетон . . . . .               | 20% |                             |                              |
| Бромметилэтилкетон . . . . .       | 80% | }                           | франц. „гомомартонит“        |
| Хлорметилэтилкетон . . . . .       | 20% |                             |                              |
| Хлор . . . . .                     | }   | в переменных<br>количествах | нем., англ., франц.          |
| Фосген . . . . .                   |     |                             |                              |
| Хлорпикрин . . . . .               | 30% | }                           | англ.                        |
| Хлор . . . . .                     | 70% |                             |                              |
| Хлорпикрин . . . . .               | 65% | }                           | англ.                        |
| Сероводород . . . . .              | 35% |                             |                              |
| Хлорпикрин . . . . .               | 80% | }                           | англ., франц., америк.       |
| Хлорное олово . . . . .            | 20% |                             |                              |
| Хлорпикрин . . . . .               | 75% | }                           | англ.                        |
| Фосген . . . . .                   | 25% |                             |                              |
| Иприт . . . . .                    | 80% | }                           | нем., англ., франц., америк. |
| Хлорбензол . . . . .               | 20% |                             |                              |
| Этилдихлорарсин . . . . .          | 80% | }                           | немецк.                      |
| Дихлорметилловый эфир . . . . .    | 20% |                             |                              |
| Иодуксусный эфир . . . . .         | 75% | }                           | англ.                        |
| Этиловый спирт . . . . .           | 25% |                             |                              |
| Синильная кислота . . . . .        | 50% | }                           | англ.                        |
| Хлороформ . . . . .                | 25% |                             |                              |
| Хлористый мышьяк . . . . .         | 25% | }                           | франц. „венсеннит“           |
| Синильная кислота . . . . .        | 50% |                             |                              |
| Хлористый мышьяк . . . . .         | 30% | }                           | англ.                        |
| Хлорное олово . . . . .            | 15% |                             |                              |
| Хлороформ . . . . .                | 5%  | }                           | англ.                        |
| Фосген . . . . .                   | 50% |                             |                              |
| Хлористый мышьяк . . . . .         | 50% | }                           | нем., англ., франц., америк. |
| Иприт . . . . .                    | 80% |                             |                              |
| Четыреххлористый углерод . . . . . | 20% | }                           | англ., франц. „колонгит“     |
| Фосген . . . . .                   | 60% |                             |                              |
| Хлорное олово . . . . .            | 40% | }                           | франц. „ратионит“            |
| Диметилсульфат . . . . .           | 75% |                             |                              |
| Хлорсульфоновая кислота . . . . .  | 25% | }                           | нем. „вещество т“            |
| Бромистый ксилит . . . . .         | —   |                             |                              |
| Бромистый ксилитен . . . . .       | —   | }                           | нем. „синий крест“           |
| Дифенилхлорарсин . . . . .         | —   |                             |                              |
| Дифенилцианарсин . . . . .         | —   | }                           | нем. „зеленый крест“         |
| Хлорпикрин . . . . .               | —   |                             |                              |
| Дифосген . . . . .                 | —   | }                           | нем. „зеленый крест 1“       |
| Этилдихлорарсин . . . . .          | —   |                             |                              |
| Дифосген . . . . .                 | —   | }                           | нем. „зеленый крест 2“       |
| Хлорпикрин . . . . .               | —   |                             |                              |
| Фосген . . . . .                   | —   | }                           | нем. „синий крест 1“         |
| Дифосген . . . . .                 | —   |                             |                              |
| Дифенилхлорарсин . . . . .         | —   | }                           | франц. „могинит“             |
| Дифенилхлорарсин . . . . .         | —   |                             |                              |
| N-этилкарбазол . . . . .           | —   | }                           | франц. „кампеллит“           |
| Хлористый циан . . . . .           | —   |                             |                              |
| Хлористый мышьяк . . . . .         | —   | }                           | франц. „стернит“             |
| Бромистый циан . . . . .           | —   |                             |                              |
| Бромистый ацетон . . . . .         | —   | }                           | франц. „фрессит“             |
| Бензол . . . . .                   | —   |                             |                              |
| Фенилдихлорарсин . . . . .         | —   | }                           |                              |
| Дифенилхлорарсин . . . . .         | —   |                             |                              |
| Хлористый бензил . . . . .         | —   | }                           |                              |
| Иодистый бензил . . . . .          | —   |                             |                              |



ТАБЛИЦА 45.

Плотность О. В. в газообразном и парообразном состоянии.

(Плотность воздуха = 1.)

|  |      |
|--|------|
| Хлор . . . . .                                       | 2,5  |
| Бром . . . . .                                       | 5,5  |
| Бромистый бензил . . . . .                           | 5,9  |
| Иодистый бензил . . . . .                            | 7,5  |
| Бромистый ксилл . . . . .                            | 6,4  |
| Бромистый ксиллен . . . . .                          | 9,1  |
| Бромбензилцианит . . . . .                           | 6,8  |
| Дихлорметилловый эфир . . . . .                      | 4,0  |
| Дибромметилловый эфир . . . . .                      | 7,0  |
|  |      |
| Окись углерода . . . . .                             | 0,97 |
|  |      |
| Фосген . . . . .                                     | 3,5  |
| Дифосген . . . . .                                   | 6,9  |
| Хлорметилловый эфир хлоругольной кислоты . . . . .   | 4,4  |
| Дихлорметилловый эфир хлоругольной кислоты . . . . . | 5,6  |
| Трифосген . . . . .                                  | 10,3 |
| Метилловый эфир цианугольной кислоты . . . . .       | 2,9  |
| Этиловый эфир бромуксусной кислоты . . . . .         | 5,8  |
| Этиловый эфир иодуксусной кислоты . . . . .          | 7,4  |
|  |      |
| Хлорацетон . . . . .                                 | 3,2  |
| Бромацетон . . . . .                                 | 4,7  |
| Метил-бромэтилкетон . . . . .                        | 5,2  |
| Метил-хлорэтилкетон . . . . .                        | 3,7  |
| Хлорацетофенон . . . . .                             | 5,3  |
| Бромацетофенон . . . . .                             | 6,8  |
| Акролеин . . . . .                                   | 1,9  |
|  |      |
| Тиофосген . . . . .                                  | 4,0  |
| Перхлорметилмеркаптан . . . . .                      | 6,4  |
| Иприт . . . . .                                      | 5,5  |
| Хлорсульфоновая кислота . . . . .                    | 4,0  |
| Диметилсульфат . . . . .                             | 4,3  |
| Метилхлорсульфат . . . . .                           | 4,5  |
| Этилхлорсульфат . . . . .                            | 5,0  |
|  |      |
| Синильная кислота . . . . .                          | 0,93 |
| Хлористый циан . . . . .                             | 2,1  |
| Бромистый циан . . . . .                             | 3,7  |
| Хлористый фенилкарбиламин . . . . .                  | 6,0  |
| Хлорпикрин . . . . .                                 | 5,7  |
|  |      |
| Мышьяковистый водород . . . . .                      | 2,7  |
| Хлористый мышьяк . . . . .                           | 6,3  |
| Метилдихлорарсин . . . . .                           | 5,5  |
| Этилдихлорарсин . . . . .                            | 6,0  |
| Льюисит А . . . . .                                  | 7,2  |
| Льюисит Б . . . . .                                  | 8,1  |
| Льюисит В . . . . .                                  | 9,0  |
| Дифенилхлорарсин . . . . .                           | 9,0  |
| Фенилдихлорарсин . . . . .                           | 7,7  |
| Дифенилцианарсин . . . . .                           | 8,8  |
| Адамсит . . . . .                                    | 9,6  |



ТАБЛИЦА 46.

Перевод весовых концентраций в объемные и обратно.

Части на миллион — миллиграммы на литр.

Миллиграммы на литр — части на миллион.

(25° С и 760 мм давления).

| Молекуляр-<br>ный вес | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л | Молекуляр-<br>ный вес | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 1                     | 24,450             | 0.0000409          | 45                    | 543                | 0.001840           |
| 2                     | 12,230             | .0000818           | 46                    | 532                | .001881            |
| 3                     | 8,150              | .0001227           | 47                    | 520                | .001922            |
| 4                     | 6,113              | .0001636           | 48                    | 509                | .001963            |
| 5                     | 4,890              | .0002045           | 49                    | 499                | .002004            |
| 6                     | 4,075              | .0002454           | 50                    | 489                | .002045            |
| 7                     | 3,493              | .0002863           | 51                    | 479                | .002086            |
| 8                     | 3,056              | .000327            | 52                    | 470                | .002127            |
| 9                     | 2,717              | .000363            | 53                    | 461                | .002168            |
| 10                    | 2,445              | .000409            | 54                    | 453                | .002209            |
| 11                    | 2,223              | .000450            | 55                    | 445                | .002250            |
| 12                    | 2,038              | .000491            | 56                    | 437                | .002290            |
| 13                    | 1,881              | .000532            | 57                    | 429                | .002331            |
| 14                    | 1,746              | .000573            | 58                    | 422                | .002372            |
| 15                    | 1,630              | .000614            | 59                    | 414                | .002413            |
| 16                    | 1,528              | .000654            | 60                    | 408                | .002454            |
| 17                    | 1,438              | .000695            | 61                    | 401                | .002495            |
| 18                    | 1,358              | .000736            | 62                    | 394                | .00254             |
| 19                    | 1,287              | .000777            | 63                    | 388                | .00258             |
| 20                    | 1,223              | .000818            | 64                    | 382                | .00262             |
| 21                    | 1,164              | .000859            | 65                    | 376                | .00266             |
| 22                    | 1,111              | .000900            | 66                    | 370                | .00270             |
| 23                    | 1,063              | .000941            | 67                    | 365                | .00274             |
| 24                    | 1,019              | .000982            | 68                    | 360                | .00278             |
| 25                    | 978                | .001022            | 69                    | 354                | .00282             |
| 26                    | 940                | .001063            | 70                    | 349                | .00286             |
| 27                    | 906                | .001104            | 71                    | 354                | .00290             |
| 28                    | 873                | .001145            | 72                    | 340                | .00294             |
| 29                    | 843                | .001186            | 73                    | 335                | .00299             |
| 30                    | 815                | .001227            | 74                    | 330                | .00303             |
| 31                    | 789                | .001268            | 75                    | 326                | .00307             |
| 32                    | 764                | .001309            | 76                    | 322                | .00311             |
| 33                    | 741                | .001350            | 77                    | 318                | .00315             |
| 34                    | 719                | .001391            | 78                    | 313                | .00319             |
| 35                    | 699                | .001432            | 79                    | 309                | .00323             |
| 36                    | 679                | .001472            | 80                    | 306                | .00327             |
| 37                    | 661                | .001513            | 81                    | 302                | .00331             |
| 38                    | 143                | .001554            | 82                    | 298                | .00335             |
| 39                    | 627                | .001595            | 83                    | 295                | .00339             |
| 40                    | 611                | .001636            | 84                    | 291                | .00344             |
| 41                    | 596                | .001677            | 85                    | 288                | .00348             |
| 42                    | 582                | .001718            | 86                    | 284                | .00352             |
| 43                    | 569                | .001759            | 87                    | 281                | .00356             |
| 44                    | 556                | .001800            | 88                    | 278                | .00360             |

Молекуляр-  
ный вес

89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104  
105  
106  
107  
108  
109  
110  
111  
112  
113  
114  
115  
116  
117  
118  
119  
120  
121  
122  
123  
124  
125  
126  
127  
128  
129  
130  
131  
132  
133  
134  
135  
136  
137  
138  
139  
140  
141



Продолжение

| Молекуляр-<br>ный вес | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л | Молекуляр-<br>ный вес | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 89                    | 275                | 0.00364            | 142                   | 172.2              | 0.00581            |
| 90                    | 272                | .00368             | 143                   | 171.0              | .00585             |
| 91                    | 269                | .00372             | 144                   | 169.8              | .00589             |
| 92                    | 266                | .00376             | 145                   | 168.6              | .00593             |
| 93                    | 263                | .00380             | 146                   | 167.5              | .00597             |
| 94                    | 260                | .00384             | 147                   | 166.3              | .00601             |
| 95                    | 257                | .00389             | 148                   | 165.2              | .00605             |
| 96                    | 255                | .00393             | 149                   | 164.1              | .00609             |
| 97                    | 252                | .00397             | 150                   | 163.0              | .00613             |
| 98                    | 249.5              | .00401             | 151                   | 161.9              | .00618             |
| 99                    | 247.0              | .00405             | 152                   | 160.9              | .00622             |
| 100                   | 244.5              | .00409             | 153                   | 159.8              | .00626             |
| 101                   | 242.1              | .00413             | 154                   | 158.8              | .00630             |
| 102                   | 239.7              | .00417             | 155                   | 157.7              | .00634             |
| 103                   | 237.4              | .00421             | 156                   | 156.7              | .00638             |
| 104                   | 235.1              | .00425             | 157                   | 155.7              | .00642             |
| 105                   | 232.9              | .00429             | 158                   | 154.7              | .00646             |
| 106                   | 230.7              | .00434             | 159                   | 153.7              | .00650             |
| 107                   | 228.5              | .00438             | 160                   | 152.8              | .00654             |
| 108                   | 226.4              | .00442             | 161                   | 151.9              | .00658             |
| 109                   | 224.3              | .00446             | 162                   | 150.9              | .00663             |
| 110                   | 222.3              | .00450             | 163                   | 150.0              | .00667             |
| 111                   | 220.3              | .00454             | 164                   | 149.1              | .00671             |
| 112                   | 218.3              | .00458             | 165                   | 148.2              | .00675             |
| 113                   | 216.4              | .00462             | 166                   | 147.3              | .00679             |
| 114                   | 214.5              | .00466             | 167                   | 146.4              | .00683             |
| 115                   | 212.6              | .00470             | 168                   | 145.5              | .00687             |
| 116                   | 210.8              | .00474             | 169                   | 144.7              | .00691             |
| 117                   | 209.0              | .00479             | 170                   | 143.8              | .00695             |
| 118                   | 207.2              | .00483             | 171                   | 143.0              | .00700             |
| 119                   | 205.5              | .00487             | 172                   | 142.2              | .00703             |
| 120                   | 203.8              | .00491             | 173                   | 141.3              | .00708             |
| 121                   | 202.1              | .00495             | 174                   | 140.5              | .00712             |
| 122                   | 200.4              | .00499             | 175                   | 139.7              | .00716             |
| 123                   | 198.8              | .00503             | 176                   | 138.9              | .00720             |
| 124                   | 197.2              | .00507             | 177                   | 138.1              | .00724             |
| 125                   | 195.6              | .00511             | 178                   | 137.4              | .00728             |
| 126                   | 194.0              | .00515             | 179                   | 136.6              | .00732             |
| 127                   | 192.5              | .00519             | 180                   | 135.8              | .00736             |
| 128                   | 191.0              | .00524             | 181                   | 135.1              | .00740             |
| 129                   | 189.5              | .00528             | 182                   | 134.3              | .00744             |
| 130                   | 188.1              | .00532             | 183                   | 133.6              | .00748             |
| 131                   | 186.6              | .00536             | 184                   | 132.9              | .00753             |
| 132                   | 185.2              | .00540             | 185                   | 132.2              | .00757             |
| 133                   | 183.8              | .00544             | 186                   | 131.5              | .00761             |
| 134                   | 182.5              | .00548             | 187                   | 130.7              | .00765             |
| 135                   | 181.1              | .00552             | 188                   | 130.1              | .00769             |
| 136                   | 179.8              | .00556             | 189                   | 129.4              | .00773             |
| 137                   | 178.5              | .00560             | 190                   | 128.7              | .00777             |
| 138                   | 177.2              | .00564             | 191                   | 128.0              | .00781             |
| 139                   | 175.9              | .00569             | 192                   | 127.3              | .00785             |
| 140                   | 174.6              | .00573             | 193                   | 126.7              | .00789             |
| 141                   | 173.4              | .00577             | 194                   | 126.0              | .00793             |



Продолжение.

| Молекуляр-<br>ный вес | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л | Молекуляр-<br>ный | 1 мг/л<br>ч. на м. | 1 ч. на м.<br>мг/л |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 195                   | 125.4              | 0.00798            | 248               | 98.6               | 0.01014            |
| 196                   | 124.7              | .00802             | 249               | 98.2               | .01018             |
| 197                   | 124.1              | .00806             | 250               | 97.8               | .01022             |
| 198                   | 123.5              | .00810             | 251               | 97.4               | .01027             |
| 199                   | 122.9              | .00814             | 252               | 97.0               | .01031             |
| 200                   | 122.3              | .00818             | 253               | 96.6               | .01035             |
| 201                   | 121.6              | .00822             | 254               | 96.3               | .01039             |
| 202                   | 121.0              | .00826             | 255               | 95.9               | .01043             |
| 203                   | 120.4              | .00830             | 256               | 95.5               | .01047             |
| 204                   | 119.9              | .00834             | 257               | 95.1               | .01051             |
| 205                   | 119.3              | .00838             | 258               | 94.8               | .01055             |
| 206                   | 118.7              | .00843             | 259               | 94.4               | .01059             |
| 207                   | 118.1              | .00847             | 260               | 94.0               | .01063             |
| 208                   | 117.5              | .00851             | 261               | 93.7               | .01067             |
| 209                   | 117.0              | .00855             | 262               | 93.3               | .01072             |
| 210                   | 116.4              | .00859             | 263               | 93.0               | .01076             |
| 211                   | 115.9              | .00863             | 264               | 92.6               | .01080             |
| 212                   | 115.3              | .00867             | 265               | 92.3               | .01084             |
| 213                   | 114.8              | .00871             | 266               | 91.9               | .01088             |
| 214                   | 114.3              | .00875             | 267               | 91.6               | .01092             |
| 215                   | 113.7              | .00879             | 268               | 91.2               | .01096             |
| 216                   | 113.2              | .00883             | 269               | 90.9               | .01100             |
| 217                   | 112.7              | .00888             | 270               | 90.6               | .01104             |
| 218                   | 112.2              | .00892             | 271               | 90.2               | .01108             |
| 219                   | 111.6              | .00896             | 272               | 89.9               | .01112             |
| 220                   | 111.1              | .00900             | 273               | 89.6               | .01117             |
| 221                   | 110.6              | .00904             | 274               | 89.2               | .01121             |
| 222                   | 110.1              | .00908             | 275               | 88.9               | .01125             |
| 223                   | 109.6              | .00912             | 276               | 88.6               | .01129             |
| 224                   | 109.2              | .00916             | 277               | 88.3               | .01133             |
| 225                   | 108.7              | .00920             | 278               | 87.9               | .01137             |
| 226                   | 108.2              | .00924             | 279               | 87.6               | .01141             |
| 227                   | 107.7              | .00928             | 280               | 87.3               | .01145             |
| 228                   | 107.2              | .00933             | 281               | 87.0               | .01149             |
| 229                   | 106.8              | .00937             | 282               | 86.7               | .01153             |
| 230                   | 106.3              | .00941             | 283               | 86.4               | .01157             |
| 231                   | 105.8              | .00945             | 284               | 86.1               | .01162             |
| 232                   | 105.4              | .00949             | 285               | 85.8               | .01166             |
| 233                   | 104.9              | .00953             | 286               | 85.5               | .01170             |
| 234                   | 104.5              | .00957             | 287               | 85.2               | .01174             |
| 235                   | 104.0              | .00961             | 288               | 84.9               | .01178             |
| 236                   | 103.6              | .00965             | 289               | 84.6               | .01182             |
| 237                   | 103.2              | .00969             | 290               | 84.3               | .01186             |
| 238                   | 102.7              | .00973             | 291               | 84.0               | .01190             |
| 239                   | 102.3              | .00978             | 292               | 83.7               | .01194             |
| 240                   | 101.9              | .00982             | 293               | 83.4               | .01198             |
| 241                   | 101.5              | .00986             | 294               | 83.2               | .01202             |
| 242                   | 101.0              | .00990             | 295               | 82.9               | .01207             |
| 243                   | 100.6              | .00994             | 296               | 82.6               | .01211             |
| 244                   | 100.2              | .00998             | 297               | 82.3               | .01215             |
| 245                   | 99.8               | .01002             | 298               | 82.0               | .01219             |
| 246                   | 99.4               | .01006             | 299               | 81.8               | .01223             |
| 247                   | 99.0               | .01010             | 300               | 81.5               | .01227             |

мг на л  $\times 1000$  = мг на куб м.

СОКРАЩ.

Amer. Chem. Jour.  
 Ann. Chim.  
 B. Soc. chim. F.  
 Chem. metallurg.  
 Chem. Trade Jour.  
 er. Ztg.  
 Chim. et Ind.  
 Compt. rend. Acad.  
 Gazz. Chim. Ital.  
 Journ. Chim. ind.  
 Journ. Chem.  
 Journ. Amer. chem.  
 Journ. chem. Soc.  
 Journ. Chim. phys.  
 Journ. Ind. ing.  
 Journ. prakt. Chem.  
 Journ. Soc. chem.  
 Monatsh. Chem.  
 Poggendorff Ann.  
 Proceed. Chem.  
 Proceed. Roy. Soc.  
 Rec. Trav. chim.  
 Zash. fiz. khim.  
 Zh. X. II.  
 Zh. P. X.



## СОКРАЩЕННЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ЖУРНАЛОВ, ПРИНЯТЫЕ В УКАЗАТЕЛЕ.

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| A. . . . .                            | Liebigs Annalen.   |
| Amer. Chem. Journ. . . . .            | American Chemical Journal.   |
| Ann. Chim. . . . .                    | Annales de Chimie.   |
| B. . . . .                            | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.                      |
| Bull. Soc. chim. France . . . . .     | Bulletin de la Société chimique de France.                           |
| Chem. metallurg, Engin. . . . .       | Chemical and Metallurgical Engineering.                              |
| Chem. Trade Journ. . . . .            | Chemical Trade Journal, Chemical Engineer.                           |
| Chemt Ztg. . . . .                    | Chemiker-Zeitung.  |
| Chim. et Ind. . . . .                 | Chimie et Industrie.   |
| Compt. rend. Acad. Sciences . . . . . | Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris).                   |
| Gazz. Chim. Ital. . . . .             | Gazzetta chimica Italiana.   |
| Giorn. Chim. ind. appl. . . . .       | Giornale di Chimica Industriale ed Applicata.                        |
| Jahrber. Chem. . . . .                | Jahresbericht der Chemie.  |
| Journ. Amer. chem. Soc. . . . .       | Journal of the American Chemical Society.                            |
| Journ. chem. Soc. London . . . . .    | Journal of the Chemical Society, London.                             |
| Journ. Chim. physique . . . . .       | Journal de Chimie physique.  |
| Journ. Ind. engin. Chem. . . . .      | Journal of Industrial and Engineering Chemistry.                     |
| Journ. prakt. Chem. . . . .           | Journal für praktische Chemie.                                       |
| Journ. Soc. chem. Ind. . . . .        | Journal of the Society of Chemical Industry, Chemistry and Industry. |
| Monatsh. Chem. . . . .                | Monatshefte für Chemie.  |
| Poggendorf Ann. . . . .               | Poggendorfs Annalen.   |
| Proceed. Chem. Soc. . . . .           | Proceedings of the Chemical Society (London).                        |
| Proceed. Roy. Soc. London . . . . .   | Proceedings of the Royal Society of London.                          |
| Rec. Trav. Chim. Pays-Bas . . . . .   | Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.                          |
| Ztschr. physiol. Chem. . . . .        | Zeitschrift für Physikalische Chemie.                                |
| Ж. Х. П. . . . .                      | Журнал химической промышленности.                                    |
| Ж. Р. Х. О. . . . .                   | Журнал Русского Химического О-ва.                                    |



## УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Baxter, Bezenberger, Wilson. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1386 (1920).
2. Herbst. Ambronn-Festschrift der Kolloidchemischen Beihefte 1926 г.
3. Dalton. Mem. Lit. Phil. Soc. 5, 533—602 (1803).
4. Levingston. Montly Weather Review. Указатель материалов по вопросу. Июль, сентябрь, ноябрь 1908 г. и февраль, март, апрель и июль 1909 г.
5. Hine. The Physical Review 24, 79 (1924).
6. Stefan. Wien. Ber. 83, 943 (1881).
7. Winkelmann. Wied Ann. 22, 152 (1884); 36, 93 (1889).
8. Thomas. Phil. Mag. (6) 35, 808 (1917).
9. Jeffers. Phil. Mag. (6) 35, 217 (1918).
10. Formanek. Zdzarsky. Chem. Ztg. стр. 230 и 250 (1925).
11. De Heen. Bull. Acad. Sci. de Bergique 21, 11—25, 214—219, 798—810 (1891).
12. Tomson. Phil. Mag. (4) 42, 448 (1871); 798—810 (1891).
13. Leitner. Militärwissenschaftliche und technische Mitteilungen 1926 г. Ноябрь, стр. 662.
14. Gibbs. Clouds and Smokes — London 1924 г. Русский перевод „Аэрозоли“ НХТИ. Ленинград, 1929.
15. Freundlich. Kapillarchemie, Leipzig, 1922, стр. 1061, 1070, 1087, 1090.
16. Svedberg. Formation of Colloids Churchill 1922. Русский перев. „Образование коллоидов“ НХТИ, 1927.
17. Kohlschütter. Nebel, Rauch und Staub. Bern, 1918.
18. Kohlschütter. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift, Band XLII, Heft 4, стр. 209, 1927.
19. Stampé. Heerestechnik 5, 198 (1926). Русский перевод „Война и техника“ 320, 58 (1926).
20. Wells, Gerke. Journ. Amer. Chem. Soc., 41, 312 (1919).
21. Whytlaw-Gray. Proceed. Roy. Soc. 102 A, 600 (1923).
22. А. Фрайс. Химическая война. Перевод с американского издания. ГИЗ, 1924, стр. 357.
23. Tolman, Vliet, Pierce. Dougherty. Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 304 (1919).
24. А. Фрайс. Opus cit., стр. 359.
25. Rona Zeitschrift für die gesamte experimentelle Medizin, т. XIII, стр. 16; Янковский „Война и техника“ 6/194, 28 (1925).
26. Erlich, Hata. Экспериментальная хемотерапия болезней, обусловливаемых спиралями. Перевод с немецкого. Изд. „Практическая медицина“. СПб. 1910.
27. Erlich. Dtsch. med. Wochenschrift, стр. 1052 (1898).
28. Янковский. Война и техника“ 9—10/220—221, 23 (1925).
29. Fränkel. Die Arzneimittel-Synthese und grundlage der Beziehungen zwischen chemischen Aufbau und Wirkung, Berlin, 1927.
30. Oswald. Chemische konstitution und Pharmakologische Wirkung. Berlin, 1924.
31. Spiegel. Heilmittel und Gifte und Lichte der Chemie. Stuttgart, 1923.
32. Fränkel, opus cit., 71.
33. Fränkel, opus cit., стр. 73.
34. Spiegel, opus cit., тр. 35; Fränke, opus cit., стр. 54.
35. Fränkel, opus cit., стр. 71—72.
36. Spiegel, opus cit., стр. 39.
37. Fränkel, opus cit., стр. 98; Spiegel, opus cit., стр. 113.
38. Spiegel, opus cit., стр. 112; Fränkel, opus cit., стр. 91.
39. Fränkel, opus cit., стр. 73.
40. Линдеман. Токсикология химических боевых веществ. Перевод с польского. Издание Наркомздрава. Москва, 1928, стр. 184.
41. Spiegel, opus cit., стр. 119.
42. Spiegel, opus cit., стр. 30—31.
43. Линдеман, opus cit., стр. 186.
44. Аксенов. Боевые отравляющие вещества. Изд. „Военный вестник“. Москва, 1924.
45. Чугаев. Химические основы газового и противогазового дела. 1918. Петроград.
46. Некрасов. Химия отравляющих веществ, II издание, НХТИ, 1929.
47. „Доброхим“. Гиз, 1929.
48. Военно-Химическое Управление „Военно-Химическое дело“, Гиз, 1929.
49. Лефевюр. Загадка Рейна (Химическая стратегия в мирное время и во



- время войны). Военный вестник, 1926, Москва.
50. Сапожников. Научная организация производства в химической промышленности. Издание Военно-Технической академии. Ленинград, 1929, стр. 193—209.
  51. Lunge. Handbuch der Sodaindustrie. 1909. Braunschweig, стр. 323.
  52. Ullman. Enzyklopedie der technischen chemie, II изд., 1929, стр. 212.
  53. Немецк. пат. 50329.
  54. Gmelin-Fridheim. Handbuch der anorganischen chemie. 7-ое издание, том II, часть I.
  55. H. Ditz. Die Halogene. Heidelberg, 1909.
  56. Gmelin. Handbuch der anorganischen Chemie. System-Nummer 6. Chlor. 8-ое издание.
  57. W. Kolb. Metallbörse 16, 2525, 2578, 2634, 2689 (1926).
  58. Kolb. Bull. Soc. Chim. France (3) 7, 689 (1892).
  59. Немецк. пат. 482280.
  60. В. 9, 1676 (1876).
  61. Gazz. Chim. Ital. 35, 320 (1904); 36, 513 (1905).
  62. Askénasi. Technische Elektrochemie, Том II. Berlin, 1916.
  63. Billiter. Technische Elektrochemie, том II. Halle, 1924.
  64. Brauer D'Ans. Fortschritte in der anorganisch. Chem. Industrie I<sub>2</sub> (1923), II<sub>2</sub> (1926), III (1929 г.).
  65. Grube. Grundzüge der Elektrochemie. Dresden und Leipzig. 1930.
  66. Billiter. Die technische Chloralkali-Elektrolyse. Dresden und Leipzig, 1924. Русский перевод „Технический электролиз хлористых солей щелочных металлов“ НХТИ, 1930.
  67. Ullman. Enzyklopedie der technischen Chemie II изд. 1929, том III, стр. 235—275.
  68. Креман. Промышленная электрохимия. Берлин, 1927.
  69. Изгарышев. Электрохимия и ее промышленное применение. Ленинград, 1929.
  70. Förster, Jorre. Ztschr. anorgan. Chem. 23, 158 (1899).
  71. Ильинский. Соль поваренная. КЕПС. Академии наук. Ленинград, 1927.
  72. Lepsius. В. 42, 2895 (1909).
  73. Немецк. патенты 157122, 34888, 193367, 21130, 212795.
  74. Moynot. Moniteur scientifique 21, 586 (1907).
  75. Немецк. патенты 76047, 82527, 111289.
  76. Harrison. Engin.-Mining Journ. 83, стр. 137.
  77. Mitchell. Chem. metallurg. Engin. 21, 370 (1919).
  78. Moore. Chem. metallurg. Engin. 23, 1011, 1072, 1125 (1920).
  79. Carrier. Trans. Americ. Elektrochem. Soc. 35, 239 (1919).
  80. Green. Chem. metallurg. Engin. 21, 17 (1919).
  81. Английские патенты 10604, 10605.
  82. Французск. патенты 627865, 630799.
  83. Лукьянов. Ж. Х. П. 4, 297 (1927).
  84. Америк. патент 874064.
  85. Английские патенты 27830, 28147.
  86. Pritchard, Hubel. Canadian chem. Metallurgy. Апрель, 1927.
  87. Pritchard, Gollob. Journ. Ind. engin. Chem. 16, 1057 (1924).
  88. Hirkpatrik. Chem. metallurg. Engin. 35, 158 (1928).
  89. Ступников. „Химстрой“ 1—2, 15 (1929).
  90. Немецк. пат. 182940.
  91. Baesckeland. Journ. Soc. Chem. Ind. 26, 747 (1897).
  92. Амер. патент. 779383, 779384, 855221, 1388466.
  93. Elektrochemical and Metallurgical Industry 3, 174 (1905).
  94. Hooker. Chem. Met. Ind. 23, 901 (1920).
  95. Ullman, opus cit., стр. 262, том III.
  96. Немецк. патент 84547.
  97. Английск. патент 21838.
  98. Adolph. Ztschr. Elektrochem 7, 581 (1901).
  99. Steiner. Ztschr. Elektrochem. 10, 317 (1914).
  100. Brochet. Bull. Soc. Chim. France (4) 3, 1057 (1908).
  101. Förster. Elektrochemie wässriger Lösungen. 4 изд. 1923, стр. 750.
  102. Немецк. патент 141187.
  103. Steiner. Österreichische chemikerzeitung, 1907.
  104. Elektrochemische Ztschr. 14, 161 (1908/09).
  105. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, 380 (1907).
  106. Немецк. патент 263432.
  107. Немецк. патент 104900.
  108. Немецк. патент 77064.
  109. Немецк. патент 70007, 73224, 80300, 80212, 85360, 88230, 86567.
  110. Немецк. патент 130118, 172403, 244842.
  111. Немецк. патент 117358, 118049, 118391, 119361.
  112. F. Haber. Ztschr. für Elektrochem. 9, 364 (1903).
  113. Сасс-Тиссовский. Журнал прикладной химии (1) 6, 283 (1928).
  114. Ullman. Opus cit., стр. 275.
  115. Сасс-Тиссовский Ж. Х. П. 9, 624 (1929).
  116. Федотьев. Технический анализ минеральных веществ. Выпуск IV, стр. 90. Ленинград, 1926.
  117. Förster, Jorre. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 23, 181 (1900).
  118. Treadwell. Analyt. Chem. II. Band 6, Aufl., стр. 694.
  119. Treadwell, Christie. Ztschr. angew. Chem., стр. 1930 (1905).
  120. Schloetter. Ztschr. angew. Chem., стр. 301 (1904).
  121. Ferchland. Ztsch. für Elektrochemie, стр. 114 (1906); chem. Ztg. 959 (1907).



122. Billiter. Technische Elektrochemie. Halle, 1914, стр. 284.
123. Немецкий патент 50329.
124. Немецкий патент 149323, 151345.
125. Немецкий патент 393244.
126. Lange. Ztschr. angew. Chem. 13, 683 (1920).
127. Wolls, Mabeu, Rowland. Trans. of the Amer. Chem. Soc. XLIX, 43 (1927).
128. Chem. Ztg., 85, 459 (1926); 33 (1927).
129. Die Chem. Ind. 50 (1927).
130. Сасс-Тиссовский. Ж. Х. П. 11—12, 510 (1928).
131. Алексеевский. „Химстрой“ 5, 112 (1929).
132. Börner. Chem. Ztg. 14, 15, 85 (1926).
133. Lunge. Handbuch der Sodaindustrie B. III. Braunschweig, 1919.
134. Chemische Technologie der Neuzeit, begründet von Otto Dammer, B. III, Stuttgart, 1927 г.
135. Ullman. Chemisch-Technische Enzyklopedie, 1 Aufl., B. III, стр. 480.
136. Ullman, opus cit. B. III, стр. 332.
137. Eiseman. Chlorkalk Rohstoffe und Erzeugniss. Berlin, 1925.
138. Friäländer. Rev. prod. chim. 30, 23, 881 (1927).
139. Ditz. Ztschr. angew. Chem. 14, 3, 25, 49, 105 (1901).
140. Neumann, Hauk. Ztschr. Elektroch. 32, 18 (1926).
141. Ditz. Ztschr. Elektrochem. 32, 231 (1926).
142. Английский пат. 17012.
143. Hasenclever. Chemische Ind., стр. 193, 1893.
144. Schütz. Chem. Ztg. 19, 137 (1917).
145. Немецк. пат. 404768.
146. Chem. Metallurg. Engin. 28, 846 (1923); 33, 460 (1926).
147. Chem. Ztg 26, 1038 (1922); 52, 962 (1928).
148. Америк. пат. 330495.
149. Nydegger Ind. Chimique. Апрель, 1923; Chem. Trade Journ. 569 (1923).
150. Pritchard, Gollor. Chem. Trade Journ. 391 (1926).
151. Федотьев, opus cit., вып. IV, стр. 99.
152. Gage. Chem. Metallurg. Engin., стр. 295, май 1929.
153. Немецк. пат. 188554, 195896, 282746, 363191, 371294, 373847, 377027, 374772, 418494, 338117, 400419.
154. Английск. пат. 266180, 266181.
155. Orton, Jones. Jour. chem. Soc. London 95, 751 (1909).
156. Ochi. Trans. Amer. electroch. Soc. 49, 141 (1926).
157. Matsui, Sano. Memoirs of the Faculty of Science and Eng., Wasada Univ. Tokyo 4, 117 (1927).
158. Cannor. Journ. Chem. Soc. London 2700 (1927).
159. Hoffman, Ritter. B. 47, 2233 (1914).
160. Kast, Metz. Ztschr. Elektrochem. 33, 21 (1927).
161. Ditz, May. Ztschr. Elektrochem. 33, 265 (1927).
162. Schotz. Synthetic Organic compounds London 1925, стр. 148.
163. B. 44, 2504. (1911).
164. Inglis Journ. Soc. Chem. Ind. 37, 288 (1918).
165. Английск. пат. 25273.
166. Немецк. пат. 98030.
167. Английск. пат. 3930, 22726, 6189.
168. Немецкий пат. 77435.
169. Dakin, Cohen, Daufresne, Kenyon. Proc. Roy. Soc. B. 89, 232 (1916).
170. Kastle, Keiser, Bradley. Amer. Chem. Journ. 18, 491 (1896).
171. Kraus. Crede. Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 2720 (1917).
172. Dakin, Dunham Brit. Med. Journ. Июль 1920; Pharm. Journ. 100, 82 (1918).
173. Dakin, Dunham. Brit. Med. Journ. 682 (1917).
174. Mitreiter. Die Gewinnug des Broms W. Knapp, 1910.
175. Kubierschsky. Die Deutsche Kaliindustrie W. Knapp, 1907.
176. Ullman, opus cit., II изд., том II, стр. 667.
177. Магидсон. Бром и его значение в жизни страны. Гвиз. Москва, 1926.
178. Немецкий пат. 9353.
179. Немецкий пат. 194567, 410107, 457209.
180. Ильинский, Ж. Х. П. 8, 270 (1928).
181. Ильинский, Филипов. Ж. Х. П. 16, 833 (1928).
182. Schlötter. Die Elektrochemische Gewinnung von Brom und Jod. Knapp, 1907.
183. Beilstein. Zeitschrift für Chemie. 18 (1886).
184. Book, Eggert. Zeitsch. Elektroch. 29, 521 (1923).
185. Cannizaro. A. 96, 246 (1855).
186. Beilstein, Geitner. A. 139, 323 (1866).
187. Lauth, Grimaux. A. 143, 80 (1867).
188. Lorthès. Revue de Chemie ind. 34, стр. 10—13.
189. Hobart. Pharm. Journ. 113, 635 (1924); Chem. Trade Journ. 75, 733 (1925).
190. Немецкий пат. 139552.
191. Курсанов Ж. Х. О. 38, 1304 (1906).
192. Stephen, Short, Glading. Journ. Chem. Soc. London 117, 510 (1920).
193. Schramm. B. 18, 606 (1885).
194. Kekule. A. 137, 190 (1886).
195. Beilstein. A. 143, 369 (1867).
196. Lauth, Grimaux. Bull. Chem. Soc. 7, 108 (1867).
197. Сообщения о научно-технических работах в Республике. Выпуск VII, стр. 56. Москва.
198. Norris. Journ. ind. engin. chem. 11, 817 (1919).
199. Kadziscowski. B. 3, 198 (1870).
200. Reimer. B. 14, 1797 (1881).
201. Städler. B. 19, 1950 (1886).
202. Organic synthesis, vol. II, стр. 9. New-Jork, 1922.
203. Gomberg. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2059 (1920).
204. Knoll. Synthetische und isolierte Riechstoffe, стр. 194. Halle, 1928.



205. Steinkopf. B. 53, 1046 (1920).
206. Clauser. B. 12, 626 (1879).
207. Michael. B. 25, 1679 (1892).
208. De Sonay. B. 27, Ref. 337 (1894).
709. Litterscheid. A. 330, 112 (1904).
210. Grassi, Cristaldi. Gazz. Chim. Ital. 27, II, 502 (1897).
211. Descudé. C. 229, II (1906).
212. Houben, Arnold. B. 40, 4309 (1907).
213. Тищенко ЖРХО 19, 472 (1872); B. 20 Ref. 701 (1887).
214. Lösekann. Chemiker-Ztg. 14 (1890).
215. Grassi, Maselli. Gazz. Chim. Ital. 28, II, 485 (1898).
216. Litterscheid. A. 316, 177 (1901).
217. Henry. B. 27, Ref. 336 (1894).
218. Nicloux. L'oxyde de carbon et l'intoxication oxycarbonique. Paris, 1925.
219. Fownes. A. 48, 38 (1843).
220. Grimm, Kamdohr. A. 98, 127 (1856).
221. Mond, Quincke. Chem. News 63, 301; 64, 20 (1891).
222. Berthelot. Compt. rend. Acad. Sciences 112, 1343 (1891).
223. R. Mond. Chem. et Ind. 21 (1929).
224. Gmelin's Haudbuch der anorgan. Chemie 7 Aufl.
225. Нем. пат. 428042, 436369, 440770, 442718, 447130, 447466, 447523, 447647, 448036, 449738.
226. Mittasch. Ztschr. angew. Chem. 832 (1928).
227. C. 1, 1067 (1927).
228. Berolzheimer. Journ. ind. engin. chem. 12, 263 (1919)—полная библиография по фосгену.
229. Davy. Transact. Roy. Sol., стр. 144 (1812).
230. Emmerling, Lengyel. B. 2, 547 (1869); A. 7, 101 (1870).
231. Michalske. Ztschr. angew. Chem. стр. 1775, 1906.
232. Grignard, Urbain. Compt. rend. Acad. Sciences. 169, 17 (1919).
233. Erdmann. B. 26, 1993 (1893).
234. Schüttzenberger. Compt. rend. Acad. Sciences 69, 352 (1869); A. 154, 375 (1870).
235. Armstrong. Journ. prakt. Chem. [2] 1, 245 (1870).
236. Австр. пат. 86215.
237. Mangonin, Simon. Compt. rend. Acad. Sciences 169, 34 (1919).
238. Jacque. Chem. et ind. 19, 24 (1928).
239. Dyson. Chem. Reviews 4, 109 (1927).
240. Амер. пат. 1457493.
241. Нем. пат. 362985.
242. Paterno. Gazz. Chim. Ital. 8, 233 (1878); B. 11, 1838 (1878).
243. Нем. пат. 280968.
244. Нем. пат. 261735.
245. Никитин. Ж. Р. Х. О. 52, 247 (1920).
246. Germann, Taylor. Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 1154 (1926).
247. Lando et Bornstein, T. II, стр. 1342, изд. 1923.
248. Bodenstein, Plant. Ztschr. phys. Chem. 110, 339 (1924).
249. Stock, Wustrow. Ztschr. anorg. allg. Chem. 147, 245 (1925).
250. Christiansen. Ztschr. phys. Chem. 103, 99 (1922).
251. Ingleson. Journ. Chem. Soc. London. 2244 (1927).
252. Hofmann. A. 70, 140 (1849).
253. Hentschel. Journ. Prakt. Chem. [2], 27, 499 (1883).
254. Kling, Schmutz. Compt. rend. Acad. Sciences 168, 773, 891 (1919).
255. Glaser, Frisch. Ztschr. angew. Chem. 11, 264 (1928).
256. Hentschel. B. 17, 1285 (1884).
257. Scholbein. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 3, 213.
258. Michler. B. 9, 400, 716 (1876).
259. Kempf. Journ. prakt. Chem. [2] 1, 414 (1870).
260. Bo. Compt. rend. Acad. Sciences 140, 1689 (1906).
261. Meyer, Backa. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 135, 181 (1924).
262. Besson. Compt. rend. Acad. Sciences 120, 194 (1894).
263. Bartel. A. 345, 334 (1906).
264. Rosenmund, Döring. Arch. der Pharmacie 266, 277 (1928).
265. Schumacher, Lenher. Ztschr. physikal. Chem. 135, 85 (1928); B. 61 B. 1671 (1928).
266. Bortal. Ztschr. anorg. Chem. 55, 157 (1907).
267. Ott. Chem. Ztg. 50, 448 (1926).
268. Berthelot. Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1776, 1930 (1913).
269. Hentschel. Journ. prakt. Chem. [2] 36, 100, 211, 305 (1887).
270. Cahours. Annales de Chemie [3] 19, 352 (1847).
271. M. Delépine. Bull. Sol. Chim. France [4] 27, 39 (1921).
272. Schoutz, opus cit., стр. 294.
273. Немецк. пат. 255441, 334298.
274. Senderens, Abouleng. Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1671 (1911).
275. Sabatier, Mailhe. Compt. rend. Acad. Sciences 154, 1044 (1911).
276. Немецк. пат. 434279.
277. Америк. пат. 1567312.
278. Röse. A. 205, 227 (1880).
279. Klepl. Journ. prakt. Chem. [2] 26, 443 (1882).
280. Hentschel. B. 18, 1177 (1885).
281. Kling, Florentin, Lassieur, Schumitz. Annales de Chemie 13, 44 (1919); Compt. rend. Acad. Sciences 169, 1046 (1920).
282. Франц. пат. 497467 и добав. пат. 23587.
283. Немецк. пат. 251805, 254471.
284. Capelli. Gazz. Chim. Ital. [II] 50, 8 (1920).
285. Немецк. пат. 282, 134.
286. Grignard, Rivat, Urbain. Compt. rend. Acad. Sciences 169, 1074, 1143 (1920); Annales de Chemie (9) 13, 44 (1919).
287. Hood, Murdok. Journ. Physic. Chem. 23, 498 (1919).



288. Bancroft. Trans. Americ. Elektroch. Soc. 36, 139 (1920).
289. Councier. B. 14, 1697 (1880).
290. Rasch. Ztschr. öffentliche Chem. 26 147 (1921).
291. Pohl, Tesch. Desinfektion 11, 87 (1926).
292. C. Bakteriolog. 102, 111 (1927).
293. Perkin. A. 108, 110 (1858).
294. Perkin, Duppa 112, 125 (1859).
295. Бутлеров, В. 5, 479 (1872).
296. Kekulé. A. 131, 223 (1864).
297. Tieman. B. 31, 825 (1898).
298. Conrad. A. 188, 218 (1887).
299. Auger, Béhal. Bull. Soc. Chim. [3] 2, 145 (1910).
300. Chazel. Rev. Prod. Chim. 21, 267 (1918).
301. Ullman, opus cit., II изд., т. IV, стр. 698.
302. Немецк. пат. 63593, 146796, 157816.
303. Müller. A. 133, 156 (1865).
304. Paterno, Oglialoro. B. 7, 81 (1874); немецк. пат. 209268, 210502, 212592, 216940.
305. Немецк. пат. 154657.
306. Английск. пат. 132757.
307. Зелинский. В. 20, 2026 (1887).
308. Linnemann. A. 125, 307 (1863).
309. Emmerling, Wagner. A. 234, 28 (1880).
310. Norton, Westenhoff. Amer. Chem. Journ. 10, 213 (1888).
311. Scholl, Matthairopoulos. B. 29, 1555 (1896).
312. Brendler, Tafel. B. 31, 2683 (1898).
313. Richard. Compt. rend. Acad. Sciences 133, 878 (1901).
314. Nef. A. 335, 259 (1904).
315. Pastureau. Bull. Soc. Chim. [4] 5, 226 (1909).
316. Соколовский. Ж. Р. Х. О. 8, 330 (1876).
317. Chrzaszczewska, Sobieranski. Roczniki Chemji. 7, 79 (1927).
318. Немецк. пат. 298944.
319. Schoutz, opus cit., стр. 308.
320. Немецк. пат. 298953.
321. Riche. A. 112, 321 (1859).
322. Linnemann. A. 134, 171 (1865); 138, 122 (1866).
323. Glitz. Journ. prakt. Chem. [2] 1, 141 (1870); [2] 4, 52 (1881).
324. Bischoff. B. 5, 863 (1872).
325. Henry. B. 5, 190, 996 (1872).
326. Mulder. B. 5, 1009 (1872).
327. Tscherniak. B. 25, 2629 (1892).
328. Fritsch. B. 26, 597 (1893).
329. Fritsch. A. 279, 313 (1894).
330. Richard. Compt. rend. Acad. Sciences 133, 878 (1901).
331. Tiffeneau. Compt. rend. Acad. Sciences 134, 775 (1902).
332. Kling. Annales de Chemie [8] 5, 474 (1905).
333. Pozzio. Gazz. Chim. Ital. 37, II, 10 (1907).
334. Arbusow. B. 40, 3304 (1907).
335. Немецк. пат. 69039.
336. Graebe. B. 4, 35 (1871).
337. Staedel. B. 10, 1830 (1877).
338. Gautier. Ann. Chim. phys. (6) 14, 337 (1888).
339. Ward. Journ. Chem. Soc. London 123 2207 (1923).
340. Friedll, Crafts. Ann. Chim. phys. (6) 1, 507 (1884); 14, 455 (1888).
341. Böeseken, Bastet. Recuit de travaux chimiques des Pays-Bas 32, 184 (1913).
342. Rubielge, Qua. J. Am. Chem. Soc. 36, 732 (1914).
343. Б. Меншуткин. Карбоциклические соединения НХТИ. 1926, стр. 123.
344. Schopin. Bull. Soc. Chim. (4) 35, 610 (1921).
345. Noller, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1889 (1924).
346. Ullman, opus cit., II изд., т. IV, стр. 690.
347. Hentschel. B. 17, 1285 (1884).
348. Немецк. пат. 29669, 163103, 171787, 284617.
349. Немецк. пат. 244609.
350. Англ. пат. 23924.
351. Французск. пат. 421249.
352. Немецк. пат. 146690.
353. Oliver C. Ralston. Anhydrous Aluminium Chloride. Washington 1923; русский перев. Безводный хлористый алюминий. Издание Совета нефтяной промышленности, Москва—Петроград, 1924.
354. Mc Afel. Journ. ind engin Chem. 21, 670 (1929).
355. P. Sabatier. La Catalyse, 1913, стр. 225.
356. Sabatier, A. Mailhe. Compt. rend. Acad. Sciences 158, 830, 985 (1914).
357. A. Mailhe. Bull. Soc. Chim. (4) 15, 324 (1924).
358. Weissgerber. B. 36, 754 (1903).
359. De Wilde, A. 130, 372 (1864).
360. Barry-Barnett. Chem. News. 122, 220 (1921).
361. Немецк. пат. 283896.
362. Немецк. пат. 222194.
363. Mannich, Hahn. B. 44, 1542 (1911).
364. Staedel. B. 16, 22 (1883).
365. Emmerling, Engler. 134, 148 (1871).
366. Ward. Journ. Amer. Chem. Soc. 123, 2207 (1923).
367. Castoro. Ztschr. für Chemie und Ind, d. Kolloide 6, 183 (1910).
368. Немецк. пат. 382903; Kunststoffe, стр. 185, 1927.
369. Redtenbacher. A. 47, 113 (1843).
370. Wohl, Neuberg. B. 32, 1352 (1899).
371. Lockemann, Liesche. Journ. prakt. Chem. [2] 71, 474 (1905).
372. Bergh. Journ. prakt. Chem. [2] 79, 351 (1909).
373. Wohl, Mylo. B. 45, 2046 (1912).
374. Witzemann. Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 1776 (1914).

375. Немецк. пат. 1436047.  
 376. Английск. пат. 1436047.  
 377. Moureaux, Acad. Sciences, Compt. rend. (1919).  
 378. Moureaux, Pougnet. C. 170, 26 (1920).  
 379. Nencki, S. 383. Klason. B. 384. Heilfrich Soc. 43, 591 (1925).  
 385. Autenrie (1925).  
 386. Franklan ster. Journ. (1920).  
 387. Organic syn стр. 86.  
 388. B. 3, 858 (1880).  
 389. Journ. Amer. 390. Gazz. Chim. 391. Gazz. Chim. 392. Garrara. I. 393. V. Meyer. 394. Desprez. 428 (1822).  
 395. Richie. A. (1864).  
 396. Niemann. 397. Gutrie. A. 398. James. J. 35/36, 806 (1880).  
 399. Spring, Chim. [2] 48, 400. Martinet. Paris, 1926, стр. 41, 1414 (1919).  
 401. Gomburg. 402. Английский пат. 266 (1928).  
 403. Америк. пат. 266 (1928).  
 404. Обзор патент. № 33, 35, 3 (1927).  
 405. Koelsch. (1927).  
 406. Ипатьев. 407. Engelder. 676 (1917).  
 408. Sprent. J. 171 (1913).  
 409. Moser, J. für Chemie 44. 410. Немецк. пат. 411. Götis. Chi. 412. Newith. J. 915 (1910).  
 413. Америк. пат.



375. Moureaux. Compt. rend. Acad. Sciences 169, 885 (1919); Annales de Chemie [9] 15, 176 (1921).
376. Evans, Hass. Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2703 (1926).
377. Немецк. пат. 360416, 340871.
378. Английский пат. 141057; Американский пат. 1436047.
379. Moureaux, Dufraisse. Compt. rend. Acad. Sciences 169, 621 (1919).
380. Moureaux, Dufraisse, Robin, Compt. rend. Acad. Sciences 169, 1068 (1919).
381. Moureaux, Dufraisse, Robin, Pougnet. Compt. rend. Acad. Sciences 170, 26 (1920).
382. Nencki, Stoeber. B. 30, 1769 (1897).
383. Klason. B. 20, 2377 (1887).
384. Heilrich, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 591 (1921).
385. Autenrieth, Heifner. B. 58, 2151 (1925).
386. Frankland, Challenger, Webster. Journ. Soc. Chem. Ind. 39, 256 (1920).
387. Organic syntheses Vol. VI, New-York, стр. 86.
388. B. 3, 858 (1870).
389. Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1551 (1916).
390. Gazz. Chim. Ital. 53, 175 (1923).
391. Gazz. Chim. Ital. 54, 251 (1924).
392. Garrara. B. 26, Ref. 600 (1893).
393. V. Meyer. B. 19, 3259 (1886).
394. Despretz. Ann. Chim. phys. (2) 21, 428 (1822).
395. Richie. Ann. Chim. phys. (4) 3, 283 (1864).
396. Niemann. A. 113, 288 (1860).
397. Gutrie. A. 113, 277 (1860).
398. James. Journ. Chem. Soc. London 35/36, 806 (1879); 47/48, 365 (1885).
399. Spring, Lecrenier. Bull. Soc. Chim. [2] 48, 629 (1887).
400. Martinet. L'Indigo et ses dérivés. Paris, 1926, стр. 60.
401. Gomberg. Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1414 (1919).
402. Английский пат. 265259; Ж. Х. П. 5/6, 266 (1928).
403. Америк. пат. 1456916, 1456959.
404. Обзор патентов—A. Ullrich, Mettallbörse №№ 33, 35, 37; стр. 901, 957, 1013 (1929); Ж. Х. П. 18, 1340 (1929).
405. Koelsch. C. Gewerbehygiene 14, 312 (1927).
406. Ипатьев. B. 36, 1990 (1903).
407. Engelder. Journ. physik. Chem. 21, 676 (1917).
408. Sprent. Journ. Soc. Chem. Ind. 32, 171 (1913).
409. Moser, Lindinger. Monatshefte für Chemie 44, 141 (1923).
410. Немецк. пат. 168291.
411. Goris. Chim et Ind. 11, 449 (1924).
412. Newith. Journ. Chem. Soc. London 79, 915 (1910).
413. Американск. пат. 1402336.
414. Фокин. Синтез аммиака. НХТИ. 1930. Ленинград, стр. 435.
415. Chem. Ztg., стр. 550 (1927).
416. Настюков. Техническая химия. Г.Т.И. Москва, 1924, стр. 285.
417. Clarke. Journ. Chem. Soc. London, 101, 1885 (1912).
418. Pascal. Explosifs, Poudres, Gas de Combat. Paris, 1925, стр. 275.
419. Kapp-Herr. Ind. Chim. 7, 105 (1920).
420. Delépine, Eschenbrenner. Bull. Soc. Chim. [4] 33, 703 (1923).
421. Mangé. Ind. Chim. 7, 7 (1920).
422. Pope. Chem. Trade Journ. 64, 447 (1919).
423. Williams. Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 451 (1919).
424. Gibson, Pope. Journ. Chem. Soc. London 117, 271 (1920).
425. Green. Journ. Soc. Chem. Ind. 38, 363, 469 (1919).
426. Boord, Cope. Journ. Amer. Chem. Soc. 44 (1922).
427. Mann, Pope, Vernon. Journ. Chem. Soc. London, 119, 634 (1921).
428. Conant, Hartshorn, Richardson. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 585 (1920).
429. Green. Journ. Soc. Chem. Ind. 41 (1919).
430. Английский пат. 142875.
431. Streeter. Journ. ind. engin. Chem. 11, 292 (1919).
432. Felsing, Arenson. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1065 (1920).
433. Delépine, Fleury, Ville. Compt. rend. Acad. Sciences 172, 1238 (1921); Bull. Soc. Chim. France [24] 29, 539 (1921).
434. Bennet. Journ. Chem. Soc. London, 119, 418, 1860 (1920).
435. Bennet. Journ. Chem. Soc. London, 121, 2139 (1922).
436. Wilkinson, Wernlund. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1377 (1920).
437. Simon. Compt. rend. Acad. Sciences 170 (1920).
438. Simon. Compt. rend. Acad. Sciences 173.
439. Harkins, Ewing. Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1977 (1919).
440. Lindeman. Iperyt Woskowy instytut Naukowo Wydawniczy. Warschawa, 1929.
441. Hopkins. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 14, 221 (1919).
442. Thomson, Black, Sohl. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 877 (1920).
443. Thomson, Odeen. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1057 (1920).
444. Willson, Fuller, Schur. Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 2762 (1922).
445. Bales, Nickelson. Journ. Chem. Soc. London, 123, 2486 (1924).
446. Steinkopf, Stöhr. B. 53, 1007 (1920).
447. Heilrich, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1219 (1920).
448. Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. London, 121, 504 (1922).
449. Lawson, Dawson. Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 3119 (1927).



450. Mumford, Phillips. Journ. Chem. Soc. London; 155 (1928).
451. Phillips, Davies, Mumford. Journ. Chem. Soc. 535 (1929).
452. Desdrez, Guilmard, Labat. Chem. et Ind. 6, 842 (1923).
453. Müller, Metzger. Journ. prakt. Chem. 114, 123 (1926).
454. Davies. Journ. Chem. Soc. London, 117, 299 (1920).
455. Lawson, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2821 (1925).
456. Cashmore, Mc Combie. Journ. Chem. Soc. 123, 1738 (1923).
457. Fromm, Ungar. B. 56, 2286 (1923).
458. Spica. Gazz. Chim. Ital. 49, 293 (1919).
459. Bell, Bennet. Journ. Chem. Soc. London, 85 (1928).
460. Holley. Journ. Chem. Soc. London, 117, 898 (1920).
461. Felsing, Odeen, Peterson. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1063 (1920).
462. Thomson, Kopp. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1056 (1920).
463. Grignard. Annales de Chemie 5, 15 (1921).
464. Jablick. Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 266 (1920).
465. Sierurts. Ztschr. angew. Chem. 34, 3 (1920).
466. Pope. Journ. Chem. Soc. London, 119, 396 (1921).
467. Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. London, 123, 1772 (1923).
468. Coffey. Journ. Chem. Soc. London, 119, 94 (1921).
469. Bennet, Hock. Journ. Chem. Soc. London, 127, 2671 (1925).
470. Bloch, Höhn. B. 55, 53 (1922).
471. Bales, Nickelson. Journ. Chem. Soc. London, 121, 2137 (1922).
472. Bennet, Whincope. Journ. Chem. Soc. London, 119, 860 (1921).
473. Rosen, Reid. Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 634 (1922).
474. Williamson. A. 92, 242 (1854).
475. Вес Куртс, Отто. B. 11, 2058 (1878).
476. Немецк. пат. 160102, 228424.
477. Швейцарск. пат. 91860.
478. Австрийск. пат. 86215.
479. Английск. пат. 131024.
480. Французск. пат. 496189.
481. Die Metallbörse 2553, 2666, 2722, 2778, 2833 (1927).
482. Guyot, Simon. Compt. rend. Acad. Sciences. 169, 795 (1919).
483. Немецк. пат. 133542.
484. Ullman. A. 327, 106 (1913).
485. Немецк. пат. 193830.
486. Dumas, Pélignot. A. 15, 40 (1835).
487. Simon. Bull. Soc. Chim. 27, 242, 295 (1920).
488. Немецк. пат. 113239.
489. Behrend. Journ. prakt. Chem. [2] 15, 23 (1881).
490. Grignard. Bull. Chem. Soc. 27, 242 (1920).
491. Muller. B. 6, 228 (1873).
492. Швейцарск. пат. 89054.
493. Claesson. Journ. prakt. Chem. [2] 19, 231 (1879).
494. Levailant. Compt. rend. Acad. Sciences 187, 730 (1928).
495. Stenhouse A. 66, 241 (1848).
496. Hoffman. A. 139, 111 (1866).
497. Gardner, Fox. Journ. Chem. Soc. London, 115, 1188 (1919).
498. Trumbell Sohl, Burt, Seaton. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1068 (1920).
499. Rekulé. A. 101, 2121 (1857).
500. Mills. A. 160, 1117 (1881).
501. Pictet, Knobinsky B. 40, 1165 (1907).
502. Pictet, Knobinsky A. 106, 144 (1858).
503. Datta, Chatterly. Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 567 (1915); 38, 1813 (1916).
504. Orton. Journ. Chem. Soc. London. 119, 29 (1921).
505. Английск. пат. 142878.
506. Seyewetz, Chaix. Bull. Soc. Chim. 41, 196 (1927).
507. Schotz, opus cit., стр. 295.
508. Америк. пат. 1327714.
509. Pascal, opus cit.
510. Янковский „Война и техника“ 9—10, 23 (1925).
511. Blaszkowska - Zakrzewska. Roczniki Chemji 8, 210 (1928).
512. Thomson, Black. Journ. ind. engin. Chem. 12, 1066 (1920).
513. Cossa. Gazz. Chim. Ital. 1, 181 (1870).
514. Secareano. Bull. Soc. Chim. 41, 630 (1927).
515. Rathke. A. 161, 153 (1872).
516. Basset. A. 132, 54 (1864).
517. Basset. Stschr. phys. Chem. 590 (1896).
518. Ray, Guha. Journ. Chem. Soc. London. 115, 1308 (1919).
519. Nekrassow, Melnikow. B. 8, 2091 (1929).
520. Алексеевский, Алексеев Ж. П. X. [1] 3, 194 (1928).
521. Violle. Compt. rend. Acad. Sciences 182, 290 (1926).
522. Hunter. Journ. Chem. Soc. London, 123, 543 (1923).
523. Biltz B. 33, 2190 (1900); 35, 1529 (1902).
524. Чугаев, opus cit., стр. 96.
525. Pechmann. B. 28, 855 (1895).
526. Mac Kel. Amer. Chem. Journ. 42, 10, 12, 21 (1909).
527. Немецк. пат. 254472, 255942.
528. Chancel. Bull. Soc. Chim. [3] 13, 125 (1895).
529. Gadamer. Archiv de Pharmacie 249, 658 (1911).
530. Staudinger. Kupfer. B. 45, 505 (1912).
531. Brun. Cyanure industrielle Paris, (1925).
532. Wade Panting. Proceed. Chem. Soc. 190, 49 (1897—98).
533. Manicke. Chem. Ztg. 50, 333 (1926).
534. Steinkopf. Chem. Ztg. 34, 1319 (1910).
535. Ziegler. B. 54, 110 (1921).
536. Lindemann. A. 431, 291.

27. стр. 50.  
 Английск. пат.  
 Zatterma  
 Английск. пат.  
 немецк. пат.  
 Wohler. A.  
 Ост. Химиче  
 стр. 239 НХТИ  
 Wartz. Ann  
 (1850).  
 Votkellus  
 немецк. пат.  
 Английск. пат.  
 Французск. п  
 Американск.  
 Ost. Ztschr.  
 Bucher. Ch  
 718, 840 (192  
 промышленно  
 Hara Journ.  
 23 (1920).  
 Guernsly,  
 Chem. Soc. 4  
 немецк. пат.  
 148045, 14967  
 Английск. па  
 Французск. п  
 Зимаков.  
 обзор литерату  
 немецк. пат.  
 Haufe, Sc  
 стр. 201.  
 Walker, E  
 Chem. 17, 1074  
 немецк. пат.  
 Америк. пат.  
 Английск. пат.  
 Wohler, R  
 781 (1926).  
 Metzger. J  
 161 (1926).  
 немецк. пат.  
 Henry. B.  
 Ricca. Ann  
 Jacquemi  
 ences 100, 100  
 Gutmann.  
 Nohler. Be  
 Serullas.  
 Cahours, C  
 Linneman  
 Langlois.  
 Gautier.  
 Weith B. 7  
 Meyer. Jo  
 (1887).  
 Hantzsch,  
 Maugin. A  
 Hebt. Bull.  
 сообщени  
 1922, стр. 55.  
 Janning.  
 1241 (1919).  
 Английск. па  
 Neif. A. 287



537. Organic Syntheses. Vol. VII New-York, 1927, стр. 50.
538. Английск. пат. 305860.
539. Gattermann. A. 357, 318 (1907).
540. Английск. пат. 364513.
541. Немецк. пат. 150551, 153358, 156397.
542. Wöhler. A. 73, 19 (1850).
543. ОСТ. Химическая технология, вып. IV, стр. 239 НХТИ (1927) Ленинград.
544. Würtz. Ann. Chym. phys. [3] 30. 454 (1850).
545. Vorkellus. Chem. Ztg 33, 1090 (1909).
546. Немецк. пат. 86913, 87725, 113530, 181508.
547. Английск. пат. 7171.
548. Французск. пат. 246282, 296793, 367502.
549. Американск. пат. 667881, 720402.
550. Ost. Ztschr. Angew. Chem. 19, 609 (1909).
551. Bucher. Chem. Ztg. 41, 62 (1918), 44, 718, 840 (1920); Е. Ц.-ч. "Химическая промышленность" 2, 53 (1925).
552. Haga Journ. Chem. Ind., Tokio 22 (1919), 23 (1920).
553. Guernsly, Sherman. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1932 (1925).
554. Немецк. пат. 90999, 124977, 126641, 148045, 149678, 148046, 223027, 227780.
555. Английск. пат. 12218.
556. Французск. пат. 239643.
557. Зимаков. Ж. Х. П. 15, 771 (1928) — обзор литературы.
558. Немецк. пат. 78573.
559. Haufe, Schwarze. Stahleisen 48, стр. 201.
560. Walker, Elder. Journ. ind. engin. Chem. 17, 1074 (1925).
561. Немецк. пат. 352979.
562. Америк. пат. 159842.
563. Английск. пат. 2547471.
564. Wohler, Roth. Chem. Ztg 96, 761, 781 (1926).
565. Metzger. Journ. ind. engin. Chem. 18, 161 (1926).
566. Немецк. пат. 435 — 989.
567. Henry. B. 2, 307.
568. Ricca. Annali Chim. appl. 16, 89 (1926).
569. Jacquemin. Compt. rend. Acad. Sciences 100, 1005.
570. Gutmann. B. 42, 3627 (1909).
571. Nöhler. Berz. I. 2, 75, A 730, 220 (1850).
572. Serullas. Berz. I. 12, 79 (1883).
573. Cahours, Cloetz. A. 90, 97 (1854).
574. Linnemann. A. 120, 36 Ann. (1861).
575. Langlois. A. Suppl. Bd. 1, 383 (1861).
576. Gautier. A. 141, 122 (1867).
577. Weith. B. 7, 1745, (1874).
578. Meyer. Journ. prakt. Chem. [2] 36, 294 (1887).
579. Hantzsch, Mai. B. 28, 2471 (1895).
580. Maugin. Ann. de Chem. [9] 15, 18 (1921).
581. Hebt. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 287 (1897).
582. Сообщения о научно-технических работах в республике. Выпуск VII. Москва, 1922, стр. 55.
583. Jennings. Journ. Amer. Chem. Soc 41, 1241 (1919).
584. Английск. пат. 2660.
585. Nef. A. 287, 316 (1895).
586. Chattway, Wadmore. Journ. Chem. Soc. London, 81, 194, 200 (1902).
587. Mulder Rec. Pays-Bas 4, 151 (1885); 5, 65 (1890).
588. Grignard. Bull. Soc. Chim. 29, 215 (1921).
589. Scholl. B. 29, 1822 (1896).
590. Baum. B. 41, 523 (1908).
591. Göpner. Ztschr. angew. Chem, стр. 355, 1901.
592. Evan. Journ. Soc. Chem. Ind. 25, 1130 (1906).
593. Сообщения о научно-технических работах в республике. Выпуск VII, Москва, 1922, стр. 57.
594. Braun. B. 33, 1438 (1900); 40, 3914, 3933 (1907).
595. Braun, Röver. B. 36, 1196 (1903).
596. Wielland. B. 37, 1537 (1904), 38 1445 (1905).
597. Eghis. B. 5, 159, 1869.
598. Ponomarew. B. 18, 3261 (1885).
599. Merz, Weith. B. 16, 2894 (1883).
600. Schubert, Pollard. B. 23, 1063 (1890).
601. Hofmann. B. 2, 453 (1869).
602. Cain, Cohen. Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 396 (1891).
603. Losanitsch. B. 24, 3021 (1891).
604. Dains. Univ. Kansas. Sci. Bull. 13 (1927).
605. Organic Syntheses. Vol. VI New-York, 1926, стр. 72.
606. Hofmann. B. 15, 985 (1882).
607. Ullman, opus cit. B. III, стр. 469.
608. Oddo, Giachery. Gazz. Chim. Ital. 53, 56 (1923).
609. Dafert. Monatshefte für Chemie 40, 313 (1919).
610. Smith. Journ. ind. engin. Chem. 11, 109 (1919).
611. Hugot. Compt. rend. Acad. Sciences 139, 54 (1904).
612. Guenez. B. 25, Ref. 561 (1892).
613. Miquel. Ann. Chim. [5] 11, 351 (1876).
614. H. Schmidt. Die aromatischen Arsenverbind. Berlin. I. Springer, 1912.
615. A. Berthelm. Handbuch der Organisch Arsenverbind. Stuttgart, F. Enke, 1913.
616. Morgan. Organic Compounds of Arsenic and Antimony. Longmans Green and Co, 1918.
617. W. Raiziss and L. Gavron. Organic Arsenical Compounds. The Chemical Catalog Company New-York, 1923.
618. Klarmann. Darstellung metallorganischer Verbindungen, стр. 2224—2269, Berlin, 1929.
619. Christiansen. Journ. ind. engin. Chem. 17, 1270 (1925).
620. Uhlinger, Cook. Journ. ind. engin. Chem. 11, 105 (1919).
621. Auger. Compt. rend. Acad. Sciences 142, 1152 (1906).
622. Meyer. B. 16, 1440 (1883).
623. Auger. Compt. rend. Acad. Sciences. 137, 925 (1903).
624. Klinger, Kreutz. A. 249, 147 (1885).



625. Dehn. Amer. Chem. Journ. 33, 121 (1906).
626. Valeur, Delaby. Bull. Soc. Chim. 27, 366 (1920).
627. Quick, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 805 (1922).
628. Bunsen. A. 24, 271 (1837); 31, 175 (1839); 37, 1—57 (1841); 42, 14—46 (1842); 46, 1—48 (1843).
629. Bunsen. A. 37, 31 (1841).
630. Bayer. A. 107, 262 (1858).
631. Bunsen. A. 46, 2 (1843).
632. Steinkopf, Mieg. B. 53, 1016 (1920).
633. Zappi. Anales Soc. quim. Argentina 3, 447 (1915).
634. Zappi. Bull. Soc. Chim. 43, 1230 (1928).
635. Ипатъев, Разуваев, Стромский. ЖФХО 59, 3 (1929).
636. Steinkopf, Mieg. B. 53, 1014 (1920).
637. Gryszkiewicz-Trochimowsky. Bull. Soc. Chim. 41, 1323 (1927).
638. Steinkopf, Schwen. B. 54, 1454 (1921).
639. Palmer, Dehn. B. 34, 3594 (1901).
640. Ullman, opus cit. Bd. I, стр. 752.
641. Valeur, Delaby. Bull. Soc. Chim. 27, 368 (1920).
642. McKenzie, Wood. Journ. Chem. Soc. London, 117, 406 (1920).
643. Steinkopf, Müller. B. 54, 1456 (1921).
644. Steinkopf, Donant, Jager. B. 55, 2606 (1922).
645. Steinkopf, Müller. B. 54, 844 (1921).
646. Г. Либерман. Льюисит. Изд. Военно-технической академии. Ленинград, 1926.
647. I. Niewland. Some Reactions of Acetylene. Dissertation Notre Dame University Indiana, 1904.
648. Green Price. Journ. Chem. Soc. London, 119, 448 (1921).
649. Wieland, Bloemer. A. 431, 30 (1923).
650. Lewis, Perkins. Journ. ind. engin. Chem. 15, 290 (1923).
651. Lewis, Stiegler. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2546 (1925).
652. W. Nekrassow, A. S. Nekrassow. B. 61, 1816 (1928). Некрасов, opus cit., стр. 174.
653. Mann, Pope. Journ. Chem. Soc. 121, 1757 (1922).
654. Schmidt. Bull. Soc. Chim. 41, 49 (1927).
655. Hunt, Turner. Journ. Chem. Soc. London, 127, 996 (1925).
656. Renshaw. Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 2989 (1925).
657. Sherlin, Epstein. B. 61, 1821 (1928).
658. Gryszkiewicz-Trochimowski, Zombrycki. Roczniki Chemji 6, 794 (1926).
659. Немецк. пат. 250265, 254092, 264924, 268172.
660. Английск. пат. 142947.
661. Bart. A. 423, 174 (1920).
662. Schmidt. A. 421, 159 (1920).
663. Morgan, Vining. Journ. Chem. Soc. London, 117, 777 (1920).
664. Pope, Turner. Journ. Chem. Soc. London, 117, 1447 (1920).
665. Английск. пат. 173796.
666. Michaelis B. 27, 264 (1894).
667. Phillips B. 19, 1031 (1886).
668. Michaelis A. 321, 160 (1902).
669. Willand, Bloemer. A. 431, 30 (1922).
670. Pfeifer. B. 37, 4621 (1904).
671. Burrows, Turner. Journ. Chem. Soc. London, 119, 432 (1921).
672. Sachs, Kantorowitz. B. 41, 2767 (1908).
673. Matsumiya. Nakai Mem. Coll. Sci. Kyoto. Серия A. 8 (1925).
674. Matsumiya. Mem. Coll. Sci. Kyoto. Серия A 10, 57 (1926).
675. Michaelis, Link. A. 207, 195 (1881); B. 321, 141 (1902).
676. Dehn, Wilcox. Amer. Chem. Journ. 35, 45 (1906).
677. La Coste. A. 208, 18 (1881).
678. Matsumiya. Mem. Coll. Sci. Kyoto. 4, 217 (1920).
679. Roeder, Blasi. B. 47, 2748 (1914).
680. Kaiziss, Gavron, opus cit., стр. 115.
681. Michaelis. A. 320, 291 (1902).
682. Dehn. Amer. Chem. Journ. 40, 121 (1908).
683. La Coste, Michaelis. A. 201, 203 (1880).
684. Michaelis. B. 10, 625 (1887).
685. Burrows, Turner. Journ. Chem. Soc. London, 117, 1376 (1920).
686. Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. London, 2241 (1926).
687. Palmer, Adams. Journ. Amer. Chem. Soc. 44, 1362 (1922).
688. Michaelis, Paetow. A. 233, 91 (1886).
689. Sturniolo Bellinzoni. Gazz. Chim. ital. 49, 326 (1920); Boll. Chim. farm. 58, 409 (1919).
690. Французск. пат. 521119, 521469.
691. Contardi. Giornale Chim. applicata 1, 11 (1920).
692. Американск. пат. 1557384.
693. Немецк. пат. 281049.
694. Wieland, Rheinheimer. A. 423. 1, (1920).
695. Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. London, 127, 459 (1926).
696. Gibson, Johnson. Journ. Chem. Soc. London, 2499 (1929).
697. Lewis, Hamilton. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 2218 (1920).
698. Burton, Gibson. Journ. Chem. Soc. London, 127, 2241 (1926).
699. Aeshlimann. Journ. Chem. Soc. London, 129, 413 (1927).
700. Grysklewitz - Trochimowski, Mateyak, Zablotzki. Bull. Soc. Chim. 41, 1323 (1927).
701. Немецк. пат. 281049.
702. B. 62, 1208, 2186 (1929).
703. Journ. Chem. Soc. London. 767, 1081, 1229 (1929).

Авогардо—  
Адамсит 23  
Адсорбция  
Азобензол  
Акролеин 5  
Активин 11  
Аллен-Мур  
Алифатичес  
мышьяка  
Алкиларсон  
Альдегид гид  
Альдегид  
вый 177  
Альдегиды 5  
Амаг - хиль  
сор 98  
Амид мышья  
ты 244  
Амины 235  
Анилин 239,  
Антрацен 27  
Аппарат Ба  
Аппарат Бе  
Аппарат Г  
112  
Аппарат Ш  
109  
Арсантрен 28  
Ауксотоксы  
Аусигская ус  
Ацетанилид  
Ацетилен 258  
Ацетофенон  
Аэрозольное  
22  
Баденский ко  
Баллоны для  
Белый мышья  
Бензидин 102  
Билитер  
новка 88  
Бисульфат 24  
Боксит 171  
Бочки для хл  
Бром 122  
Бромангидрид  
слоты 154  
Бром-ацетон  
165—167  
Бромацетофен  
Бромбензин  
Бромвиниларс  
Бромметилэти  
Бромированны  
Бромистый бе



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Авогардо—закон 5, 7  
 Адамсит 23, 280, 282  
 Адсорбция 29  
 Азобензол 246  
 Акролеин 54, 174, 178  
 Активин 119  
 Аллен-Мур установка 77  
 Алифатические соединения мышьяка 249  
 Алкиларсоновые кислоты 251  
 Альдегид гидро-акриловый 177  
 Альдегид хлор - пропионо-  
 вый 177  
 Альдегиды 54  
 Амаг - хильперта компрес-  
 сор 98  
 Амид мышьяковистой кисло-  
 ты 244  
 Амины 235  
 Анилин 239, 282  
 Антрацен 27  
 Аппарат Бакмана 114  
 Аппарат Бекстера 11  
 Аппарат Газенклевера  
 112  
 Аппарат Шультгресса  
 109  
 Арсантрен 280  
 Ауксотоксы 48  
 Аусигская установка 87  
 Ацетанилид 27, 240  
 Ацетилен 258, 259  
 Ацетофенон 168, 170 172, 174  
 Аэрозольное состояние О. В.  
 22  
 Баденский компрессор 96  
 Баллоны для хлора 102  
 Белый мышьяк 241  
 Бензидин 102  
 Биллитер-Лейкам уста-  
 новка 88  
 Бисульфат 249  
 Боксит 171  
 Бочки для хлора 104  
 Бром 122  
 Бромангидрид угольной ки-  
 слоты 154  
 Бром-ацетон 23, 24, 54,  
 165—167  
 Бромацетофенон 54, 173  
 Бромбензинцианид 59, 131  
 Бромвиниларсины 262  
 Бромметилэтилкетон 167  
 Бромированные кислоты 130  
 Бромистый бензил 130  
 Бромистый ксилит 18, 23  
 Бромистый ксилитен 23, 130  
 Бромистый мышьяк 244  
 Бромциан 54, 236—238  
 Бромуксусная кислота 165  
 Броуново движение 30—32  
 Бутилдихлорарсин 254  
 Выстродействующие О. В. 55  
 Вельдона метод 63  
 Вильдермана установка  
 92  
 Водяной газ 145  
 Возраст дыма 40, 41  
 Габера формула 56  
 Галазон 122  
 Галоидозамещенные аромати-  
 ческие углеводороды 126  
 Галоидозамещенные кетоны  
 54, 165  
 Галоидозамещенные простые  
 эфиры 54, 134  
 Галоидометилэтилкетон 167  
 Галоидопереносители 164  
 Гаргривс-Бэрд установ-  
 ка 77  
 Гексаметилтриаминофенилме-  
 тан 102  
 Генераторный газ 142  
 Гербста метод 10  
 Гербста правило 13  
 Гибса установки 81  
 Гидроксиламин 238  
 Гипорит 119  
 Гомберга метод 183  
 Гопкалит 137  
 Гютри метод 181  
 Дальтона уравнение 15  
 Дегидратация спирта 185  
 Депре метод 181  
 Диазометан 224  
 Дибромацетилен 136  
 Дибромэтиловый эфир 54, 135  
 Дизакрия 176  
 Дизакрильная полимериза-  
 ция 176  
 Диизобутилцианарсин 258  
 Дикона метод 65  
 Диметиланилин 161  
 Диметилфторарсин 254  
 Диметилроданарсин 254  
 Диметилсульфат 54, 212, 249  
 Диметилхлорарсин 252  
 Диметилцианарсин 254  
 Динатревая соль метиларсо-  
 новой кислоты 249  
 Диоксибензолы 53  
 Дифениламин 27, 283  
 Дифениларсиновая кислота  
 270  
 Дифениларсинформамид 279  
 Дифенилбромарсин 275  
 Дифенилиодарсин 275  
 Дифенилмочевина 162  
 Дифенилроданарсин 275  
 Дифенилхлорарсин 16, 23, 24,  
 55, 269, 273, 276  
 Дифенилцианарсин 23, 55, 278  
 Дифосген 18, 24, 54, 155, 161  
 Диффузия 21, 31  
 Дихлорамины—Т 121  
 Дихлорбензилцианид 134  
 Дихлордиметилсульфат 215  
 Дихлордиэтилсульфия 181  
 Дихлористая сера 188, 190  
 Дихлорметиловый эфир 24, 54,  
 134  
 Дихлорметиловый эфирхлор-  
 муравьиной кислоты 163  
 Дихлорсульфамидобензойная  
 кислота  
 Дихлорэтилвиниловый эфир  
 169  
 Дициан 50  
 Дым нашатыря 28  
 Дым окиси цинка 28  
 Дымообразователи 235  
 Дым табачный 28  
 Диэтилцианарсин 258  
 Жидкость Кадэ 252  
 Желтая кровяная соль 226  
 Заедание вентиля в хлорных  
 баллонах 106  
 Замедленно - действующие  
 О. В. 55  
 Затемняющая способность 33  
 Значение изомерии 53  
 Значение ненасыщенности 52  
 Известь хлорная 107  
 Изоамилдихлорарсин 254  
 Изонитрил 173  
 Изонитрилы 54, 238  
 Имид мышьяковистой кисло-  
 ты 244  
 Индикаторы 47



- Интенсивность рассеянного света 35  
Иодацетилен 52  
Иодистый арсоний 245  
Иодистый бензил 54  
Иодистый мышьяк 244  
Иодистый циан 238  
Ипатьева метод 185  
Иприт 18, 24, 181, 238  
Ипритная колонна 189  
Испытание баллонов 103
- Иакодил 246  
Камерный аппарат 111  
Капорит 119  
Карбонаты 157  
Карбонил никеля 139  
Карбонильная группа 54  
Карбонилы металлов 138  
Катализеры 146  
Кислота акриловая 177  
Кислота хлоруксусная 164  
Классификация О. В. 53—54  
Колокола метод 72  
Конвекция 20  
Конденсационные процессы 25  
Конденсация объемная 25  
Концентрация аэрозолей 34  
Концентрация водородных ионов 45  
Концентрация лакриматоров 57  
Концентрация О. В. 4  
Коэффициент смертоносного действия О. В. 56  
Коэффициент токсического действия О. В. 56  
Крабса установка 79  
Крезолы 53  
Кривая скорости гидролиза 45  
Кубиерского метод 123  
Кумулятивное действие О. В. 55, 56
- Лейтнера формула 19  
Летучесть О. В. 9—14  
Линде-Франк-Каро метод 144  
Лошмидта число 31  
Льюисит 19, 55, 58, 258—264
- Манесмана бочки 104  
Маркировка баллонов 103  
Мартонит 166—167  
Массовость производства О. В. 57  
Мейера метод 181, 187  
Мейеровский иприт 182  
Меркаптаны 54, 178—180  
Местное действие О. В. 55  
Метиларсин 254  
Метилареоновая кислота 51, 251  
Метиларсинсульфид 253  
Метил-бромэтилкетон 167  
Метилдицианарсин 254  
Метилдихлорарсин 24, 55, 249, 253
- Метилловый эфир угольной кислоты 162  
Метилловый эфир хлоругольной кислоты 156  
Метилловый эфир хлоруксусной кислоты 163—164  
Метилловый эфир циано-угольной кислоты 18, 24, 163  
Метилтетрахлорарсин 253  
Метилхлорсульфат 215  
Метилцианид 50  
Монохлористая сера 190  
Монохлордиметилсульфат 215  
Монохлорметилловый эфир-хлоруксусной кислоты 162  
Мышьяковистый алюминий 241  
Мышьяковистый водород 240—241  
Мышьяковистый кислый натрий 254  
Мышьяковистый натрий 241  
Мышьяковистый цинк 241
- Нейтрализуемость О. В. 47  
Нельсона установка 78  
Неорганические соединения мышьяка 55  
Непредельные жирные кислоты 53  
Нитрил фенилуксусной кислоты 131  
Нитрозогруппа 51  
Нитросоединения 54, 217
- Объемное охлаждение 25  
Общее действие О. В. 55  
Окись метиларсина 249  
Окись углерода 54, 136, 146  
Окись хлорвиниларсина 265  
Окись этиларсина 255, 256  
Оксидиэтилдихлорарсин 258  
Оптические свойства аэрозолей 32  
Осаждение аэрозолей 34
- Парацан 233  
Пентакарбонил железа 138  
Перезака жидкого хлора 105  
Персистентность О. В. 18  
Перхлорон 119  
Поверхностное охлаждение 25  
Подбор новых О. В. 49  
Полимеризация акролеина 176  
Полимеризация синильной кислоты 231  
Полимеризация хлористого циана 234  
Полифенолы 176  
Полихлориды 129  
Предел невыносимого действия 57
- Развитие химпромышленности 60  
Раздражающие О. В. 55—57  
Распознаваемость О. В. 47  
Распыление взрывом 24  
«Ратонит» 214
- Реакция Барта 269  
Реакция Фриделя Крафтса 168, 258  
Реакционноспособность О. В. 47  
Реньо формула 11, 13  
Ртутный метод 72  
Рудге аппарат 117
- Свободные галоиды 62  
Свойства аэрозолей 28  
Связь между военной и мирной промышленностью 58  
Сила токсического действия 56  
Симеис-Биллитер установка 84  
Синильная кислота 54, 225, 233, 236, 237  
Скорость реакции гидролиза 45  
Слезоточивые О. В. 56  
Сложные эфиры серной кислоты 212  
Смеси О. В. 61, 288  
Стабилизаторы акролеина 176  
Стабилизаторы 47  
Стабильность газового и парового облака 38  
Стенгауза метод 218  
Стокса уравнение 29, 30  
Сольве установка 89  
Сульфонамид 120
- Таунсенда установка 32  
Термическая стойкость 46  
Тиндальметр 35  
Тиодигликоль 187  
Тиоэфиры 180, 181  
Тиофосген 163, 180  
Токсофоры 48  
Тольмана прибор 34  
Троунтона правило 11  
Тетракарбонил кобальта 140  
Тетрахлорметан 164  
Тетрахлорэтан 148  
Токсофоры 53, 54  
Толуол-р-сульфондихлорамид 121  
Толуолсульфоновая кислота 119  
Толуолсульфохлорамид 119  
Толуолсульфохлорид 120  
Третичные амины 237  
Треххлористый мышьяк 241  
Трифосген 163  
Трихлорэтилен 164  
Триэтиларсин 258
- Угольные эфиры 157  
Уксусный ангидрид 161, 170  
Уксусно-натриевая соль 161, 170  
Упругость паров О. В. 9, 15  
Уротропин 161  
Условные названия О. В. 287
- Фенарсазин бромистый 286  
Фенарсазин иодистый 268



Фенарсазинхлорид 55  
Фенарсазин цианистый 286  
Фениларсоновая кислота 270  
Фенил-β-дихлордивиниларсин 268  
Фенилизотиоцианат 239, 240  
Фенилкарбиламинхлорид 18, 24, 54, 238, 240  
Фенлмышьяковистая кислота 270  
Фенолят натрия 162  
Флокуляция 42, 43  
Фосген 18, 54, 56, 169  
Фосфор 27  
Фосфорная кислота 27  
Фосфорный ангидрид 27  
Фриса таблица стабильности аэрозоля 42  
  
Хлор 188  
Хлорамин -Т 119  
Хлорангидриды кислот 54  
Хлорангидрид уксусной кислоты 172, 173  
Хлорангидрид хлоруксусной кислоты 173  
Хлорацетон 54, 168, 173  
Хлорацетофенон 23, 54, 89  
Хлорангидридной серной кислоты 210

Хлорбензилацианид 134  
Хлорвинильный радикал 52  
Хлориды серы 190  
Хлорвиниларсоновая кислота 265  
Хлоргидрин гликоля 182, 183, 186  
Хлорированные метиловые эфиры хлормуравьиной кислоты 130  
Хлорирование серы 188  
Хлористый аммоний 171, 172  
Хлористый ацетил 168, 169  
Хлористый бензил 54, 127, 129  
Хлористый карбонил 141  
Хлористый мышьяк 241, 242, 243, 263  
Хлористый сульфурил 169, 192  
Хлористый тионил 192  
Хлористый циан 54, 233, 234, 236, 239  
Хлористый цинк 233  
Хлорное олово 27  
Хлороформ 163  
Хлороцетофенон 163, 164, 167, 168, 174  
Хлорпикрин 16, 23, 24, 54, 133, 218, 238

Хлорсульфоновая кислота 54, 210  
Хлоругольная кислота 155  
Хлористый этиль 256  
Хлоругольные эфиры 54  
β-хлорэтилхлорсульфад 217  
  
Четыреххлористая сера 190  
Четыреххлористый кремний 27  
Четыреххлористый титан 162  
  
Цианистый бензил 131  
Цианистый мышьяк 244  
Цианистый натрий 233  
Цианистые соединения 225  
Цистерны для перевозки хлора 104  
  
Эджевудский арсенал 16, 17  
Электропроводность раствора 45  
Энштейна уравнение 31  
Эозин 126  
Этилдихлорарсин 18, 24  
Этилдихлорарсин 254-257  
Этилен 182, 185, 186, 187  
Этилен-хлоргидрин 185  
  
Я д з











Г. Б. Пиберман и другие  
владельцы и арендаторы  
земель в районе  
г. Б. Пиберман



